

# Synthese und funktionelle Eigenschaften nanostrukturierter Ceroxidmaterialien



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)


genehmigte  
**Dissertation**

eingereicht von  
**Dipl.-Ing. Meike Naumann**  
aus Frankfurt

Referent:	Prof. Dr. Jörg J. Schneider
Korreferent:	Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
Tag der Einreichung:	14. April 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	02. Juni 2014

Darmstadt 2014

**D17**



---

*„Erfolg ist die Kunst der Beharrlichkeit. Das Leben ist ein Marathon“.*  
Sabrina Mockenhaupt

Meinen Lieben.



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. J. J. Schneider in der Zeit von März 2010 bis Dezember 2012 erstellt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

J. J. Schneider, M. Naumann, C. Schäfer, A. Brandner, H. J. Hofmann, P. Claus „*Template-assisted formation of micro-sized nanocrystalline CeO<sub>2</sub> tubes and their catalytic performance in the carboxylation of methanol*“ Beilstein J. Nanotechnol. **2011**, 2, 776–784.

J. J. Schneider, M. Naumann „*Photocatalytic activity of pure and Gd-doped nanostructured ceria*“ Z. Allg. Anorg. Chem. **2012**, 1562.

Vortrag: „*Template directed synthesis of ceria nanotubes: Fabrication and application potential*“ TU Darmstadt-METU joint graduate Workshop, Ankara, Türkei, **2009**.

Vortrag: „*Synthesis, characterisation and catalytic activity of nanostructured ceria in direct methanol carboxylation*“, 6th EFCATS Summer School „Catalysis and surface science for renewables and energy“, Izmir, Türkei, September **2010**.

Posterbeitrag, 7th EFCATS Summer School „*Energy and Materials from the sun*“, Kerkrade, Holland, August **2011**

---

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Allen danken, die mir mit fachlichem sowie persönlichem Rat zur Seite standen und viel zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben. Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, ohne die das Studium und die Doktorarbeit in dieser Form gar nicht möglich gewesen wären. Vielen Dank für eure Unterstützung.

Vielen Dank an Herrn Prof. Dr. Jörg J. Schneider für die Bereitstellung dieser interessanten Thematik auf dem Gebiet der Synthese nanostrukturierter Halbleitermaterialien und die gute Betreuung in Form von Diskussionen, Ideen und Anregungen.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger danke ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit, und Herrn Prof. Dr. Markus Busch und Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Übernahme der Fachprüfungen.

Auch einen Dank an alle Kollegen die inzwischen schon längere Zeit mit der Promotion abgeschlossen haben, aber mich über einen großen Zeitraum meiner Promotion begleitet haben. Dazu gehören insbesondere Dr. Jörg Engstler, Dr. Rudolf Hoffmann und Dr. Eckhard Rikowski. Ihnen allen danke ich für ihren persönlichen und fachlichen Rat, aber auch für die schöne Zeit während der Promotion und die lustigen Stunden im Labor. Herrn Dr. Engstler danke ich zudem für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen sowie die durchgeführten TEM-Untersuchungen und die Unterstützung bei der graphischen Bearbeitung dieser Arbeit.

Meinem langjährigen Laborpartner Herrn Dipl.-Ing. Thorsten Heinlein möchte ich für die schöne Zeit und die zahlreichen Raman- sowie TEM-Untersuchungen danken.

Mein Dank geht weiterhin an die gesamte Arbeitsgruppe. Vielen Dank an Frau MSc. Julia Patzsch für die durchgeführten BET-Messungen, an Frau Dipl.-Ing. Ildiko Balog für die Raman-Untersuchungen sowie an M. Sc. Peter Krauss für die Vielzahl an sensorischen Messungen. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Rudolf Hoffmann für die durchgeführten TGA-Messungen. Ein großer Dank geht außerdem an Frau Ute Schmidt, die immer viel gute Laune in den Laboralltag gebracht hat und viel Verwaltungsarbeit von uns fern hielt.

Auch die Mitarbeiter des Instituts verdienen meinen Dank für ihre stetige Unterstützung. Dazu gehören: Frau Annette Przewosnik (Bestellung von Chemikalien), Herr Fred Toran (Chemikalienausgabe), Frau Toran (Poststelle), Herr Alexander Sturm (Hausmeister).

Ich bedanke mich beim Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Peter Claus, hier insbesondere bei Herrn Dipl.-Ing. Heiko Hofmann und Herrn Dr. Armin Brandner für die zahlreichen Katalysemessungen und die daraus entstandene Kooperation.

Ich bedanke mich beim Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Barbara Albert, hier insbesondere bei Frau Dr. Kathrin Hofmann, Herrn Dr. Mehmet Kayhan und Herrn Dipl.-Ing. Arno

---

Knappschneider für die XRD Untersuchungen. Außerdem danke ich Herrn Dr. Christian Litterscheid für die Rietveld-Anpassungen. Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern des TUD-Merck Lab, hier insbesondere bei Herrn Dr. Alexander Issanin (AK Prof. Dr. Jägermann) für die durchgeführten XPS-Messungen.

---

## 1. Inhaltsverzeichnis

---

1.....Inhaltsverzeichnis	VI
2.....Einleitung	1
3.....Theoretische Grundlagen	4
3.1. Theoretische Grundlagen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Ceroxid	4
3.2. Elektrosponnen und Templatverfahren	8
3.3. Theorie zur Synthese von Dimethylcarboxylat an Ceroxid sowie an Mischoxiden von Zirkoniumoxid und Ceroxid	18
3.4. Photokatalyse an nanostrukturiertem Ceroxid	22
3.5. Theoretische Grundlagen zur sauerstoffsensitiven Sensorik an nanokristallinem Ceroxid	26
4.....Diskussion und Ergebnisse	33
4.1. Ergebnisse und Diskussion zur Synthese und Charakterisierung von nanostrukturiertem Ceroxid aus einer Templatsynthese (1D Materialien)	33
4.2. Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau von Methylenblau an nanokristallinem Ceroxid	39
4.3. Ergebnisse und Diskussion zur Direktsynthese von Dimethylcarboxylat (DMC) an ceroxidbasierten Katalysatoren in flüssiger Phase	61
4.4. Ergebnisse und Diskussion zur sauerstoffsensitiven Widerstandsmessungen an ein- und zweidimensional strukturiertem nanokristallinem Ceroxid	78
5.....Zusammenfassung	98
6.....Experimenteller Teil	101
6.1. Liste der verwendeten Geräte und des Zubehörs	101
6.2. Verwendete Chemikalien	101
6.3. Elektrosponnverfahren (ES, Herstellung von Polymerfasertemplaten)	102
6.4. Templatgesteuerte Synthese von nanokristallinen Ceroxidhohlfasern	104
6.5. Photokatalytische Aktivitätsmessungen von ceroxidbasierten Halbleitermaterialien am Beispiel des Abbaus von Methylenblau (MB) in wässriger Lösung	104
6.6. Synthese von Dimethylcarboxylat (DMC) in flüssiger Phase unter Verwendung ceroxidbasierter Katalysatoren	106
6.7. Sensorikmessungen an ceroxidbasierten Halbleitermaterialien	107
Abbildungsverzeichnis	109

---

7.....Anhang	121
7.1. TEM Aufnahmen zu dotiertem Ceroxid mit unterschiedlichem Dotierungsgrad an Gadoliniumionen (Abbildung 24):	121
7.2. UV-Festkörpermessungen an reinem und dotiertem Ceroxid (Praying Mantis®)	123
7.3. Schema des Aufbaus der verwendeten Sensoranlage .	124
Abkürzungsverzeichnis	125
Literaturverzeichnis	128

---

## 2. Einleitung

---

Laut eines aktuellen Forschungsberichtes umfasst der Begriff Nanotechnologie Prozesse und Verfahren, die sich mit der kontrollierten Herstellung, Untersuchung und Anwendung von Materialien und Strukturen in einer Größenordnung zwischen einem und 100 Nanometern befassen <sup>[1]</sup>. Hinter dieser schlichten Definition steht ein ebenso innovatives wie hochinteressantes Forschungsgebiet mit einer Vielzahl funktionsbezogener Anwendungen der Industrie und des Alltags. Mit der Synthese von Materialien im Nanometerbereich ist eine Veränderung der physikalischen sowie chemischen Eigenschaften verbunden. Im Bereich der physikalischen Eigenschaften von Werkstoffen und Komponenten kommt es zu Änderungen der Leitfähigkeit, des Magnetismus, des Fluoreszenzverhaltens, der Härte als auch der Festigkeit. Chemisch kommt es aufgrund der geringen Partikelgröße zu einer Vergrößerung der Oberfläche auf Werte von bis zu 1000 m<sup>2</sup>/g und folglich zu einem Anstieg der Konzentration reaktiver Oberflächenatome. Nanostrukturierte poröse Substanzen werden daher als potentielle Katalysatormaterialien untersucht, dienen der Optimierung elektrochemischer Verfahren sowie der Stofftrennung <sup>[1]</sup>.

Zu den Nanomaterialien mit Bezug zu aktuellen Anwendungen gehört neben Silikaten, Fullerenen und Kohlenstoffnanoröhren auch die Gruppe der Metalloxide; neben Titandioxid, Zinkoxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid und Indiumzinnoxid (ITO) weist Ceroxid ein schnelles Redoxgleichgewicht auf, welches sich auf die zwei Oxidationsstufen des Cer (III) ions und Cer (IV) ions beschränkt. Desweiteren besitzt es in nanopartikulärer Form eine hohe Sauerstoffspeicherkapazität. Ceroxid ist ein n-Typ Halbleitermaterial und hat eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten <sup>[1]</sup>. Es sind verschiedene Synthesemethoden bekannt. Häufig angewendet werden insbesondere Sol-Gel Verfahren in wässrigem Medium, Fällungsmethoden, Hydrothermalsyntheserouten, mikrowellenunterstützte Synthesen, Ultraschallreaktionen sowie Sprühsynthesen (bestehend aus einem Pyrolyseschritt, nachfolgender Trocknung und einem abschließenden Kältetrocknungsschritt) <sup>[2,3]</sup>.

Eine Anwendung im Bereich der Katalyse ist die Synthese von Kraftstoffadditiven wie Dimethylcarboxylat (DMC) an ceroxidbasierten Katalysatoren. DMC kann nachweislich den Verbrauch von Dieselmotorkraftstoff senken und wird dazu diesem als Zusatz beigelegt <sup>[4]</sup>. Neben Studien an Zirkoniumoxid wird Ceroxid sowie deren Mischoxide auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Dabei stellt insbesondere die Partikelgröße für den zu erzielenden Umsatz einen bedeutenden Parameter dar. Zu den aktuellen Forschungsgebieten für ceroxidbasierte Halbleitermaterialien zählt außerdem die photochemische Energiegewinnung aus natürlichem Sonnenlicht. Dieser Beitrag nanoskaliger Materialien zur sog. *green chemistry* dient sowohl der Schonung fossiler Brennstoffe, als auch der Optimierung bestehender Energiekonzepte zur Gewinnung chemischer Energie aus nachwachsenden Quellen. Hierbei wird durch photochemische Wasserspaltung an Ceroxid reiner Wasserstoff erzeugt. Dieser kann als Kraftstoff CO<sub>2</sub>-neutral hergestellt und nachfolgend direkt verwendet werden. Neben den bekannten Verfahren auf Basis von Titandioxid und Ceroxid, stellt die Entwicklung eines

---

Wasserspaltungsverfahrens auf Basis der alleinigen Verwendung von Ceroxid den Stand der aktuellen Forschung dar <sup>[5]</sup>. Seine elektronischen Eigenschaften und die große Sauerstoffspeicherkapazität eröffnen die Anwendung ceroxidbasierter Materialien im Bereich der Sensorik. Studien zur Sauerstoffsensitivität ceroxidbasierter Materialien weisen für Schichtmaterialien schnelle Sensorantworten von wenigen Millisekunden auf. Potentielle Anwendungen ergeben sich desweiteren in der industriellen Abgasreinigung und der Überwachung von CO-Konzentrationen in Haushalten <sup>[6]</sup>. Neben der Verwendung des reinen Ceroxids ergeben sich ebenfalls zahlreiche Anwendungen für dotiertes Ceroxid. Durch den gezielten Einbau trivalenter Seltenerdmetallionen wie Samarium (III) oder Gadolinium (III) in das Wirtsgitter des Ceroxids, ist es möglich, die Sauerstoffspeicherkapazität des Oxids zu steigern. Der Einbau extrinsischer Defekte wie hier durch den Einbau des Gadoliniumions  $Gd^{3+}$  beschrieben, führt durch das Prinzip der Ladungsneutralität zu einer Variation in der Konzentration der im Wirtsgitter vorhandenen Konzentration an Sauerstoffleerstellen. Dadurch ändern sich folglich die für den Festkörper bekannten Werte der Sauerstoffleitfähigkeit. Dotierungsmaterialien werden als Feststoffelektrolyte in Brennstoffzellen untersucht und weisen eine hohe Ionenleitfähigkeit auf <sup>[7]</sup>. In elektrochemischen Verfahren dient die hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit ceroxidbasierter Substanzen der Optimierung von bestehenden Verfahren. In Form von oxidischen Schichten werden sie als UV-beständige Beschichtungen eingesetzt <sup>[8]</sup>. Ceroxid eignet sich außerdem als Katalysator im Bereich der Abgasreinigung in der Automobilindustrie. Das Oxid wird hierfür in Schichten eingebettet oder als Schaum hergestellt und dadurch eine große wirksame Oberfläche generiert <sup>[1]</sup>. Ceroxid ist wie Titandioxid und Zinkoxid biokompatibel <sup>[9]</sup>. Es dient in seiner Funktion als Antioxidanz dem Schutz vor Sauerstoffradikalen. Aktuelle Studien zum Retinaabbau sowie zum Schutz vor strahlungsinduzierten Zellschädigungen beinhalten erste Forschungsergebnisse <sup>[10,11,12]</sup>. Daraus geht hervor, dass reaktive Sauerstoffradikale (ROS), welche aus dem Sauerstoffmetabolismus als Nebenprodukte hervorgehen, zu einer Schädigung an Makromolekülen in biologischen Zellen führen können. Ein nicht ausgeglichenes Konzentrationsverhältnis zwischen Sauerstoffradikalen und Enzymen kann zu einer Belastung des Organismus führen, in dessen Folge Krankheiten wie Parkinson, Alzheimer aber auch Erkrankungen der Herzgefäße sowie Tumorbildungen die Folge sein können. Nanopartikuläres Ceroxid konnte in durchgeführten Studien an tierischen Zellen nachweislich diese Zellschädigungen mindern <sup>[13]</sup>. Desweiteren wird Ceroxid auch im Bereich der Solarzellenbaus als nanostrukturierter Ionenleiter untersucht <sup>[10]</sup>. Die in nanostrukturierter Form als Sauerstoffionenleiter bekannten Materialien auf Basis von reinem wie dotiertem Ceroxid finden ebenfalls Verwendung als saubere und effiziente Energiequelle für elektrischen Strom aus chemischer Energie <sup>[14,15]</sup>.

Die im Folgenden vorgestellte Arbeit behandelt zunächst die Synthese von Ceroxid mittels einer Templatsynthese. Das vorgestellte Syntheseverfahren erlaubt die Herstellung von oxidischen Hohlfasern in Form eines Faserverbundes. Die nanokristallinen Materialien weisen ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf. Die daraus resultierenden Materialeigenschaften werden an drei Anwendungsgebieten untersucht. Zum einen wird

---

die photokatalytische Aktivität von reinem und dotiertem Ceroxid bestimmt. Hierzu wird die Modellreaktion des photochemischen Abbaus von Methylenblau in wässriger Lösung vorgestellt. Dabei wird der Einfluss des Dotierungselements sowie dessen Dotierungsgrad auf die zu erzielende Abbaurate des Farbstoffs untersucht. Am Beispiel der Direktsynthese von Dimethylcarboxylat (DMC) wird dann der Einsatz von nanokristallinem Ceroxid sowie Mischoxiden aus Ceroxid und Zirkoniumoxid als Katalysator in der heterogenen Katalyse untersucht. Der Vergleich beider Materialien erlaubt Aussagen über die Rolle der Synthese im Bezug auf die Steuerung der katalytischen Aktivität sowie des mechanischen Stabilität der oxidischen Katalysatoren. Als drittes Anwendungsgebiet wird abschließend die sauerstoffsensitive Aktivität von reinem und dotiertem nanokristallinen Ceroxid betrachtet. Hier wird der wirksame Einfluss von Synthese und strukturellen Eigenschaften nanostrukturierter Ceroxidstrukturen untersucht.



---

### 3. Theoretische Grundlagen

---

#### 3.1. Theoretische Grundlagen der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Ceroxid

Ceroxid,  $\text{CeO}_2$ , kristallisiert bei Raumtemperatur bis hin zu seinem Schmelzpunkt ( $2477^\circ\text{C}$ ) in der Kalziumfluoritstruktur (Raumgruppe  $O_h^5$ ) <sup>[16]</sup>. Es besitzt eine thermische Leitfähigkeit von  $12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und eine Mohssche Härte von 6 <sup>[17]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Elementarzelle des Fluorit-Kristallstrukturtyps, wie sie im Ceroxid vorliegt <sup>[18]</sup>. Im Gegensatz zum Lanthan entstehen bei Verbrennung des Seltenerdmetalls Cer sowie dessen Hydroxids, Carbonats und Nitrats nicht das entsprechende Sesquioxid<sup>1</sup> ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ), sondern  $\text{CeO}_2$ . Die frisch gefällte wasserhaltige Form löst sich zügig in Säuren.  $\text{CeO}_2$  ist reaktionsträge. Das entsprechende Sesquioxid,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , kann aus diesem durch gezielte Reduktion des vierwertigen Oxids im Wasserstoffstrom bei Temperaturen oberhalb  $700^\circ\text{C}$  erhalten werden. Diese zweite Variante der Fluoritstruktur,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , beruht auf dem C-Strukturtyp der allgemeinen Formel  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}$  = Lanthanoid) und ist instabil. Im C-Strukturtyp entfällt ein Viertel der im Kristallgitter vorhandenen Anionen aufgrund vorhandener Leerstellen. Die Koordinationszahl des Metalls reduziert sich damit von 8 auf 6. Daraus resultiert, dass im Bereich dieser drei Oxidsysteme eine Reihe nichtstöchiometrischer Phasen auftritt. Diese umfassen die Grenzen  $\text{LnO}_{1,5}$  bis  $\text{LnO}_2$ . Oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  geht die Phase des C-Typs in den stabilen hexagonalen C-Typ über. Dies erfolgt ausgehend von der Oberfläche des Materials durch Ausbildung von Sauerstoffleerstellen, die koordinierte  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen reduzieren und nachfolgend durch den Feststoff diffundieren können. Die Fluoritstruktur favorisiert keine hohen Vakanzkonzentrationen. Maximale Werte betragen durchschnittlich 7,5% ( $\text{CeO}_{2-\delta}$ ,  $\delta = 0,15$ ). Höhere Anteile von Sauerstoffleerstellen im Wirtsgitter führen zu einer Phasenumwandlung in den Fluoritgittertyp  $\text{CeO}_2$  <sup>[45]</sup>.

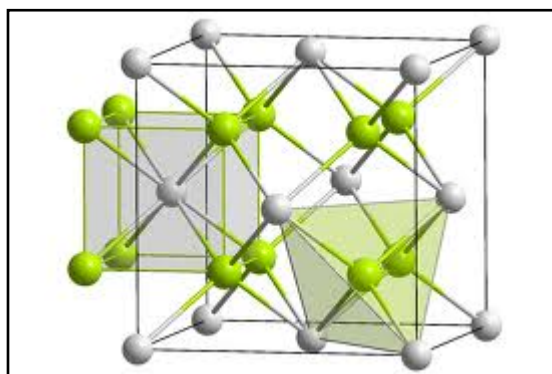


Abbildung 1: Räumliche Darstellung der Elementarzelle des Fluorit-Kristallstrukturtyps, wie er im Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) vorliegt. <sup>[18]</sup>

---

<sup>1</sup> Chemische Verbindungen, genauer Oxide, die ein Verhältnis des Metalls oder Halbmetalls zu Sauerstoff von 1:1,5 aufweisen (*sesqui* = „eineinhalbfach“). Sesquioxide mit einer stöchiometrisch genauen Zusammensetzung haben die allgemeine Summenformel  $\text{A}_2\text{O}_3$ , wobei A die Oxidationszahl III besitzt. <sup>[18]</sup>

Abhängig von seiner stöchiometrischen Zusammensetzung, der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks, kann Ceroxid ein Ionenleiter, ein Elektronenleiter bzw. beides sein <sup>[19]</sup>. So ist es als schneller Sauerstoffionenleiter bekannt. Es existieren sowohl intrinsische als auch extrinsische Sauerstoffleerstellen in CeO<sub>2</sub>-basierten Oxiden, die die O<sup>2-</sup>-Ionenleitung („hopping“) ermöglichen. Tuller und Nowick beschreiben, dass durch den Transport eines sogenannten Polarons (Defekt auf einer bestimmten Gitterposition) über einen Austausch gegen ein benachbart vorliegendes Atom oder Ion die Leitfähigkeit im n-Typ Halbleitermaterial hervorgerufen wird. Die nachfolgenden Gleichungen beschreiben die Leitfähigkeit (Gleichung 1) sowie die Ladungsmobilität (Gleichung 2) <sup>[17]</sup>:

$$\sigma_e = [Ce'_{Ce}] \mu \quad (\text{Gleichung 1})$$

$$\mu = (B/T) \exp(-E_H / kT) \quad (\text{Gleichung 2})$$

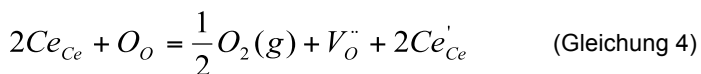
wobei  $[Ce'_{Ce}]$  die Konzentration an Ce<sup>3+</sup> Ionen und E<sub>H</sub> die Aktivierungsenergie des Mechanismus darstellt <sup>[17]</sup>. Die elektronische Leitfähigkeit stellt eine Funktion der Temperatur sowie des Reduktionsgrades x des Ceroxids (CeO<sub>2-x</sub>) dar. Sie setzt sich aus dem mengenmäßigen Hauptteil an elektrischer Leitfähigkeit und einem geringen Anteil ionischer Leitfähigkeit (etwa 3% bei 200 bis 1000°C) zusammen. Für die stöchiometrische Zusammensetzung CeO<sub>2</sub> ist die Leitfähigkeit proportional zu x. Das Maximum der ionischen Leitfähigkeit beträgt bei 1000 °C etwa 7·10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup>. <sup>[17]</sup>. Ihr Anteil an der Gesamtleitfähigkeit kann über das Einbringen extrinsischer Dotierungen gezielt erhöht werden. Dabei wird über den *hopping*-Mechanismus eine Leitfähigkeit der Ionenmobilität im Gitter des Ceroxids erreicht. Der Ausdruck, der die Ionenleitfähigkeit beschreibt (Gleichung 3), ist im Folgenden dargestellt:

$$\sigma_i = (\sigma_0 / T) \exp(-E_H / kT) \quad (\text{Gleichung 3})$$

Mögliche elektrische Widerstände an Korngrenzen können sich durch amorphe Verunreinigungen, Mikroporosität und Entmischung von Dotierungen ergeben. Für nanokristalline Materialien besteht zudem die Möglichkeit der verminderten Korngrenzleitfähigkeit aufgrund einer lokal erhöhten Konzentration an Dotierungsionen <sup>[17]</sup>. Im Falle des nanokristallinen Ceroxids ist der mögliche Einfluss von Korngrenzen auf die zu erzielende Gesamtleitfähigkeit des oxidischen Materials zu berücksichtigen. Für hohe Temperaturen von mehr als 1000°C konnte ab einem Dotierungsgrad von 1,5% kein Einfluss auf die Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Die Anzahl effektiver Ladungsträger ist in diesem Temperaturbereich als konstant anzusehen <sup>[17]</sup>. Studien von Yahiro et al. weisen diesbezüglich auf den Einfluss von Materialsynthese und des im Material dabei generierten Korngrenzenwiderstandes auf die zu erzielende Leitfähigkeit hin <sup>[17]</sup>. Die höchsten Werte der Ionenleitfähigkeit und damit ein höchstmöglicher Anteil an der Gesamtleitfähigkeit im oxidischen Material – lässt sich durch eine geringe Verzerrung des

Gitters erzielen. Dabei ist die Einstellung des Dotierungsgrades, die Wahl eines Dotierungselements mit spezifischem Radius und dessen Konzentrationsverhältnis als mobilem Ladungsträger zu Sauerstoffleerstellen zu beachten <sup>[17]</sup>.

Intrinsische Fehlstellen in CeO<sub>2</sub> stammen von Ce<sup>3+</sup>-Ionen im Fluorit-Kristallgitter, die dem Redoxgleichgewicht (Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>) zuzuordnen sind. Die durch das Ce<sup>3+</sup> Ion eingebrachte zusätzliche negative Ladung wird mit großem Anteil durch Sauerstoffleerstellen im Gitter kompensiert. Lediglich ein geringer Anteil von unter 0,1% des negativen Ladungsüberschusses wird durch das Einbringen von Ce<sup>3+</sup> Ionen auf Zwischengitterplätzen ausgeglichen. Die Generierung von Ce<sup>3+</sup> Ionen kann als feste Lösung von Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CeO<sub>2</sub> diskutiert werden, da das Ce<sup>3+</sup> Ion eine hohe Mobilität aufweist <sup>[17]</sup>. Extrinsische Fehlstellen ergeben sich aus der Substitution von Cerionen unterschiedlicher Oxidationsstufen im Kristallgitter. Reines Ceroxid wird bei höheren Temperaturen und niedrigem Sauerstoffpartialdruck reduziert, was zu Sauerstoffmangel und partieller elektrischer Leitfähigkeit führt. Bei Reduktion zu CeO<sub>2-δ</sub>, werden Defekte in Form von Sauerstoff-Fehlstellen im Kristallgitter durch Ce<sup>3+</sup>-Ionen verursacht. Die Kröger-Vink-Notation für solche Reduktionen kann mit folgender Gleichung beschrieben werden (Gleichung 4) <sup>[19]</sup>:



$Ce_{Ce}' = Ce^{3+}$  im Ce<sup>4+</sup>-Kristallgitter

$O_O$  = Sauerstoffion O<sup>2-</sup> auf regulärem Gitterplatz

$V_O^{\bullet\bullet}$  = Sauerstoffleerstelle

$Ce_{Ce} = Ce^{4+}$  Ion auf regulärem Gitterplatz

Abbildung 2 zeigt das Phasendiagramm des reduzierten Ceroxids, CeO<sub>2-x</sub> <sup>[17]</sup>. Zwischen den Zusammensetzungen CeO<sub>2</sub> und CeO<sub>1,81</sub> ist eine Mischungslücke vorhanden. Diese nimmt mit steigender Temperatur ab und schließt sich bei 685°C und einer Zusammensetzung von CeO<sub>1,92</sub>. Im niedrigen Temperaturbereich konnte nach Bevan et al. eine Phase der Zusammensetzung Ce<sub>9</sub>O<sub>16</sub> mit rhomboedrischer Symmetrie nachgewiesen werden <sup>[17]</sup>. Wuensch et al. hingegen konnten eine Mischung der Zusammensetzungen Ce<sub>11</sub>O<sub>20</sub> (δ-Phase) sowie Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> untersuchen <sup>[17]</sup>. Diese weisen ebenfalls eine rhomboedrische Symmetrie auf. Die δ-Phase der Raumgruppe Ia3 weist ein kubisch raumzentriertes Gitter (bcc) auf und existiert nach Anderson und Wuensch zwischen den Zusammensetzungen CeO<sub>1,804</sub> und CeO<sub>1,812</sub>. Sie besitzt im Vergleich zum stöchiometrisch vorliegenden CeO<sub>2</sub> eine verdoppelte Kantenlänge. Ray et al. gelang mit Hilfe von Neutronenbeugung und XRD-Untersuchungen der Nachweis von vier Homologen der Reihe Ce<sub>n</sub>O<sub>2n-2</sub>. Danach sind für n = 7, 9, 10, 11 vier Phasen nachgewiesen worden. Die Phase der Zusammensetzung Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> (CeO<sub>1,714</sub>) besitzt eine rhomboedrische Symmetrie. Die drei anderen Phasen konnten nicht bestimmt werden. Es besteht jedoch die Annahme einer vergleichsweise geringeren Symmetrie, wie beispielsweise monoklin oder triklin <sup>[17]</sup>.



---

Vergrößerung der Bandlücke, während der Einbau von Dotierungselementen zu einer Abnahme der Partikelgröße führen kann. Quanteneffekte treten bei geringen Partikelgrößen unter 100 Nanometern auf, da sich in diesem Größenbereich mit abnehmender Partikelgröße die elektronische Struktur des Materials verändert. Die räumliche Begrenzung der Partikel stellt für die Ladungsträger eine Potentialbarriere dar. Es bilden sich energetisch quantisierte Zustände aus (quantum confinement). Dieser Effekt, der sogenannte Größenquantisierungseffekt, führt zu einer Vergrößerung der Bandlücke des Halbleitermaterials <sup>[20], [21]</sup>. Dem entgegen wirkt der Effekt des Einbaus von intrinsischen und extrinsischen Defektstrukturen in das Wirtsgitter. Intrinsische Defekte erzeugen im Ceroxid eine erhöhte Konzentration an Sauerstoffleerstellen. Zur Erhaltung der Elektroneutralität wird ein Teil der  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen reduziert und liegen als  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen vor. Der Einbau von Schottky-Defekten führt zu einer Aufweitung der Gitterstruktur <sup>[10]</sup>. Dadurch kommt es zu einer Zunahme der Energieniveaudichte innerhalb der Bandlücke. Diese Störstellen beeinflussen die optischen und elektronischen Eigenschaften des Halbleiters. Es werden zusätzliche Niveaus (Oberflächenzustände) in der elektronischen Struktur ausgebildet. Die Bandlücke wird dadurch in ihrem Betrag verringert <sup>[20,10]</sup>. Die elektronischen Eigenschaften des Ceroxids eröffnen verschiedene potentielle Anwendungsgebiete. Beispielsweise wird Ceroxid in der heterogenen Katalyse als struktureller und elektronischer Promotor verwendet. Desweiteren wird es als guter Sauerstoffionenleiter zur Verwendung als Feststoffelektrolyt in Brennstoffzellen eingesetzt und zeichnet sich durch seine hohe Effizienz und die niedrigen Emissionswerte aus. Liegt der Wert der Bandlücke bei mikrometerskaliger Partikelgröße noch bei etwa 3,2 eV, so können für nanokristallines Ceroxid Werte von 2,7 eV erreicht werden <sup>[31]</sup>. Neben der gezielten Verringerung der Bandlücke durch Reduktion der Partikelgröße, ist dies auch durch das Einbringen von Dotierungselementen möglich. Meist kommen trivalente Seltenerdelemente zum Einsatz. Dadurch ist beispielsweise für die Verwendung als Feststoffelektrolyt in Brennstoffzellen eine Steigerung der mechanischen Stabilität, eine Verminderung des Sinterns und eine Optimierung der Sauerstoffspeicherkapazität (OSC, engl.: *oxygen saving capacity*) für Ceroxid möglich <sup>[31,36,38]</sup>. Nanostrukturiertes, mit Gadolinium dotiertes Ceroxid (*gadolinium doped ceria*, GDC) weist im mittleren Temperaturbereich den höchsten Wert der Ionenleitfähigkeit auf <sup>[32,35,39,40]</sup>. Untersuchungen an diesen Materialien bestätigen, dass die Verwendung möglichst dünnschichtiger Oxidfilme, aber auch der Einsatz faserförmiger Oxidstrukturen von GDC eine Leistungsoptimierung der Brennstoffzelle ermöglicht. Dabei ist die erzielte Vergrößerung der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrodenmaterial zu beachten <sup>[41]</sup>. In der heterogenen Katalyse kann die Dotierung zu einer Steigerung der Aktivität, der Selektivität sowie der thermischen Stabilität des Ceroxids führen <sup>[29,30,36]</sup>.

### 3.2. Elektrosponnen und Templatverfahren

Die Grundlagenforschung des Elektrosponnens kann bis ins 18. Jahrhundert zurückverfolgt werden. Bereits 1745 erzeugte Bose Aerosole bei angelegter Hochspannung aus Flüssigkeiten <sup>[22]</sup>. 1882 erklärte Lord Rayleigh die Zahl der Ladungsträger auf einer

---

Flüssigkeitsoberfläche als bedeutend für die Überwindung der Oberflächenspannung eines Tropfens<sup>[23]</sup>. 1902 wurde von Cooley und Morton das Versprühen von Flüssigkeiten mittels elektrischer Ladung patentiert<sup>[24,25,26]</sup>. 1934 patentierte Formhals das ES von Kunststoffen<sup>[27]</sup>. Die kommerzielle Nutzung dieses Verfahrens erfolgte erst in den 70er Jahren<sup>[28]</sup>. In den 90er Jahren dann wurden Fasern von Durchmessern unterhalb eines Mikrometers erstmals für die Fließstoffindustrie großtechnisch produziert<sup>[29,30]</sup>.

Seit dem Jahr 2000 ist die Zahl der zum Thema ES veröffentlichten Artikel von 20 auf über 500 angestiegen. Über 200 Forschungsgruppen an Universitäten und in der Industrie arbeiten bereits auf diesem Gebiet. Die Methode des Elektrospinsens hat sich mittlerweile als universell angewandte Methode zur Nanostrukturierung etabliert<sup>[31]</sup>.

Das Elektrosinnen dient der Herstellung von 1D Templatstrukturen aus Polymerfasern. Die Faserbildung mittels Elektrosinnen unterscheidet sich dabei deutlich von anderen Bildungsverfahren wie Extrusions- oder Schmelzblasverfahren, da sie selbst gesteuert erfolgt. Dies bedeutet, dass die gewählten Prozessparameter sowohl den Faserdurchmesser und die intrinsische Ordnung als auch die Fasermorphologie, die Querschnittsform und verschiedene Gradienten entlang der Bildungsachse der Fasern festlegen<sup>[31]</sup>. Insofern erweist sich das Elektrosinnen als vorteilhaft, da der Polymerfaserdurchmesser flexibler einzustellen und Polymer- sowie Additivauswahl vergleichsweise größer sind<sup>[32]</sup>.

Das Elektrosinnen (auch als elektrostatisches Spinnen bezeichnet) ermöglicht die Präparation ultradünner Fasern verschiedener Materialien, wie beispielsweise Polymeren. Dabei kann sowohl eine Polymerlösung als auch eine –schmelze eingesetzt werden. So lassen sich Fasern mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern bis hinab zu einigen Nanometern Durchmesser herstellen. Das Verfahren ist vielseitig anwendbar, da nahezu alle löslichen und schmelzbaren Polymere verwendet und Additive zugefügt werden können. Darüber hinaus sind auch chemische Modifikationen der Polymere möglich<sup>[33]</sup>.

Die Methode des Elektrosinnens stellt einen komplexen Vorgang dar, der viele Prozess- und apparative Parameter enthält<sup>[33]</sup>. Derzeit ist sie einzigartig, was die kontinuierliche Herstellung von Endlosfasern mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern betrifft. Es sind Anwendungen auf synthetische und natürliche Polymere, Polymerlegierungen, Polymere mit Chromophoren, Nanoteilchen oder Wirkstoffbeladung und die Herstellung von Nanofasern aus Metallen sowie Keramiken möglich. Spezielle Verfahren erzeugen Kern-Schale-Fasern, Hohlfasern und sogar geordnete Faserstrukturen bis hin zur Abscheidung einzelner Fasern. Daraus ergeben sich zahlreiche Anwendungen in Gebieten der Optoelektronik, Sensorik, Katalyse, Filtrationstechnik sowie der Medizin<sup>[33]</sup>.

Die damit gebildeten Fasern sind z.B. dünner als Spinnenfasern und vielfach dünner als das menschliche Haar (siehe Abbildung 3). Aus einem Gramm PEO können beispielsweise bei einem Faserdurchmesser von 10 µm 13 km Faserlänge gesponnen werden.



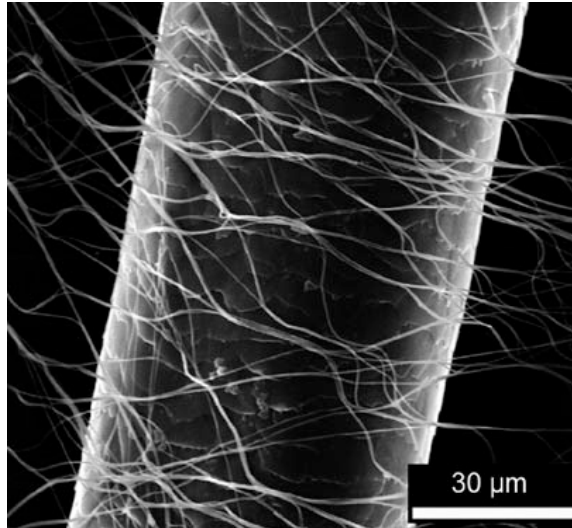


Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) eines menschlichen Haars, umgeben von elektrisch gesponnenen Polyvinylalkoholfasern <sup>[15]</sup>.

Abbildung 4 zeigt die verwendete Elektrospinnapparatur und das zugrunde liegende Schema der Anlage. Die Polymerlösung wird durch eine dünne Düse von einigen 100 Mikrometern gepumpt, die gleichzeitig als Elektrode fungiert. An diese wird eine Hochspannung ( $100\text{-}500\text{ kV m}^{-2}$ ) angelegt. Der Abstand zwischen Düse und Gegenelektrode beträgt zwischen 10 und 25 Zentimetern. Es ergibt sich dabei ein Stromfluss von 100 nA bis zu einigen  $\mu\text{A}$ . Die Gegenelektrode dient als Substrat zur Faserabscheidung. Meist wird eine senkrechte Anordnung der Elektroden gewählt <sup>[33]</sup>.

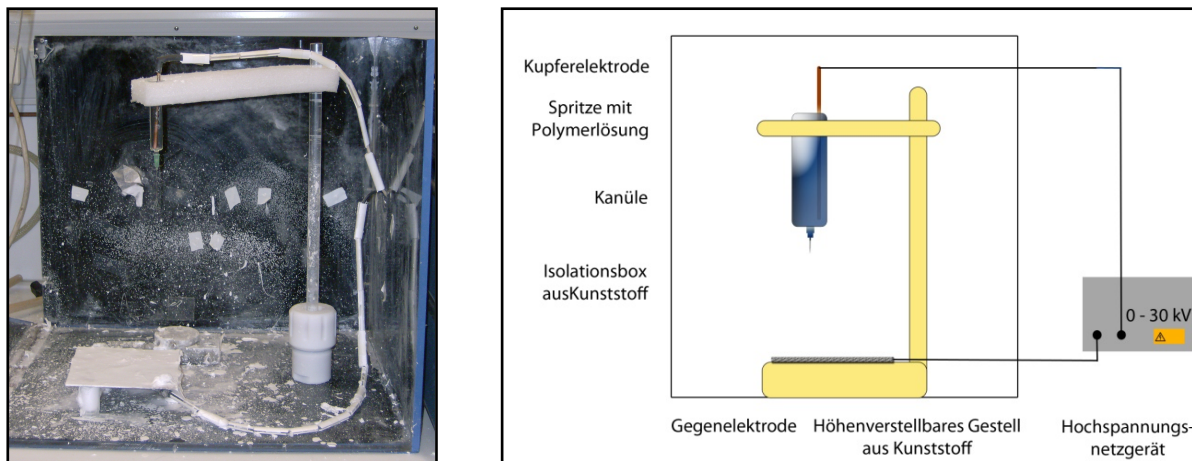


Abbildung 4: Aufnahme der Elektrospinnapparatur (links) und allgemeines Schema zu deren Konstruktion (rechts).

Die angelegte Spannung führt zu einer konusförmigen Verformung des an der Düse entstehenden Lösungstropfens in Richtung der Gegenelektrode (Konuswinkel  $30^\circ$ ) <sup>[34,35]</sup>. Dies kann durch Hochgeschwindigkeits-Videoanalyse beobachtet werden <sup>[31]</sup>. Bei höherer Spannung tritt ein dünner Flüssigkeitsstrahl (auch „jet“ genannt) aus dem Tropfen aus, der sich auf die Gegenelektrode zu bewegt und dabei eine Verjüngung erfährt (siehe Abbildung 5) <sup>[36,37]</sup>. Unter Verdunstung des in der Polymerlösung vorhandenen Lösemittels

an der Faseroberfläche kommt es dabei zur Faserabscheidung auf der Gegenelektrode (die polymeren Kettenmoleküle zeigen eine hohe Orientierung entlang des Faserverlaufs, was sich auch in der späteren Fasermorphologie widerspiegelt) <sup>[33,31]</sup>. Faserbildung und –abscheidung erfolgen innerhalb von weniger als einer Sekunde, sogar bei Polymerlösungen mit einem hochsiedenden Lösemittel, wie beispielsweise Wasser <sup>[31]</sup>.

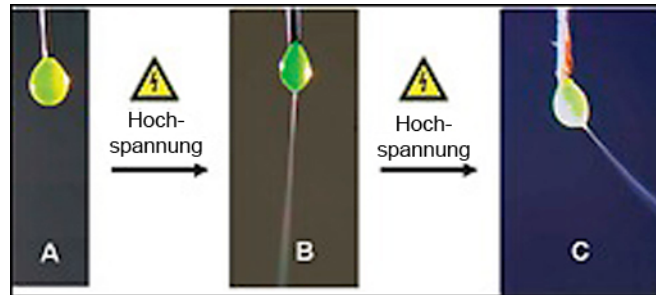


Abbildung 5: Schritte zur Ausbildung eines Polymerfadens an der Tropfenoberfläche durch das Anlegen eines elektrischen Feldes während des Elektrospins; Schritt A zeigt die Tropfenbildung an der Kanülspitze, Schritt B die bei Anlegen einer Hochspannung eintretende „jet“-Bildung und Schritt C die aufgrund des angelegten elektrischen Feldes verursachte konusförmige Verformung des Flüssigkeitsstrahls <sup>[33]</sup>.

Nach dem Austritt des Tropfens verfolgt der Flüssigkeitsstrahl über eine kurze Distanz einen direkten Weg zum Substrat. Dabei ist eine deutliche Änderung seines Erscheinungsbildes zu beobachten. Es folgt ein seitliches Austreten des Strahls und eine Serie von Schleifen mit zunehmenden konusförmigem Radius wird ausgebildet <sup>[38,39]</sup>. Form und Abmessung der durch ES gebildeten Fasern sind abhängig von einer Reihe Parameter, wie Polymereigenschaften (Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Glaspunkt, Löslichkeit), Lösungseigenschaften (Viskosität, Viskoelastizität, Konzentration an Polymer, Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit, Lösemitteldampfdruck) und Umgebungsbedingungen (relat. Feuchte) <sup>[33]</sup> und müssen aufgrund des komplexen Zusammenhangs dieser Parameter individuell eingestellt werden, um reproduzierbare Fasermorphologien zu erhalten.

Der erste Schritt der Faserbildung beinhaltet die Ausbildung eines dünnen Flüssigkeitsstrahls („jet“) aus einem Tropfen der Polymerlösung, der sich an der Kanüle ausbildet und mit dem angelegten elektrischen Feld wechselwirkt. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung des Tropfens und den wirkenden elektrischen Kräften ein <sup>[31]</sup>. Der Prozess des ES ist eine Überlagerung mehrerer physikalischer Instabilitätsprozesse <sup>[38,39,40,41]</sup>. Zu der allgemein in Flüssigkeitsfäden auftretenden Rayleigh-Instabilität <sup>[42,43,44,45]</sup> kommen nun bei Anlegen einer Hochspannung feldbedingte Instabilitäten durch den feldinduzierten Ladungstransport sowie die axialsymmetrische Instabilität aufgrund statistischer Schwankungen des flüssigen Fadens hinzu. Letztere erzeugt tangential Kräfte, die verstärkend mit der Modulation koppeln. Zusätzlich kommt es zu Biegungsinstabilitäten <sup>[39-41]</sup>. Diese treten bei hoher Ladungsdichte und hohen elektrischen Feldern auf, können aber mit zunehmender Viskosität sowie durch elastische Kräfte verringert werden. Bei hoher Leitfähigkeit sind sie dominant, was durch Zusatz an Additiven verstärkt wird <sup>[45]</sup>. Nach Austritt aus dem Tropfen biegt sich der



zunächst gerade Abschnitt des jets von einigen Zentimeter Länge mit einer Beschleunigung von  $600 \text{ m s}^{-2}$  (dem Zweifachen der Erdbeschleunigung) sowie einer Geschwindigkeit von  $3\text{-}5 \text{ m s}^{-1}$  seitwärts und bildet in der Horizontalen Schleifen aus, die mit der Zeit und Bewegung in ihrem Radius zunehmen (siehe Abbildung 6) <sup>[31,38]</sup>.

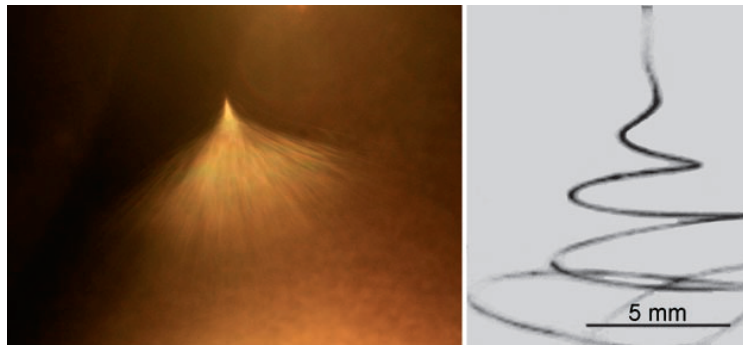


Abbildung 6: Bildung eines Polymerfadens („jet“) (links) und nachfolgende Schleifenbildung (rechts) auf dem Weg zur Gegenelektrode <sup>[33]</sup>.

Dies ermöglicht die Herstellung nanoskaliger Faserdurchmesser ohne Zerfall zu isolierten Flüssigkeitstropfen. Das Verstreckungsverhältnis liegt bei  $10^5$  und die Verstreckungsgeschwindigkeit bei  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , Werte, die mit Extrusionsverfahren nicht erreicht werden können <sup>[46]</sup>. Dabei kann durch eine Erhöhung der angelegten Hochspannung der Durchmesser des austretenden Flüssigkeitsstrahls vergrößert werden, während dessen Beschleunigung, Geschwindigkeit und Verjüngung zur Gegenelektrode hin abnimmt. Zu erklären ist dies dadurch, dass ein geringer Wert der Hochspannung zu einer geringeren Flussrate an Polymerlösung in der Elektrode führt. Der „jet“ verliert an Durchmesser und eine höhere Oberflächen-Ladungsdichte resultiert, welche einen kontrollierenden Parameter des ES darstellt <sup>[31]</sup>.

## Templatverfahren

Die Anfänge des Templatverfahrens gehen auf die Zeolithforschung zurück. Das Wort Templat kann mit dem Wort „Schablone“ übersetzt werden. In besonderen Fällen ist dabei sogar eine 1:1 Kopie des verwendeten Templats zu erhalten; dies prägte den Begriff des sog. „nanocastings“, der Bildung perfekter Replikationen einer ursprünglich eingesetzten Templatform. Nach seiner Funktionsweise unterscheidet man die verwendeten Template nach Endo- und Exotemplaten <sup>[47]</sup>.

Endotemplate stellen isolierte Vorstufen (isolierte Einheiten) dar, die in den wachsenden Festkörper eingebunden werden, Exotemplate hingegen „Baugerüste“ mit Hohlraumstrukturen; nach deren Auffüllen erfolgt die Entfernung des Exotemplats. Je nach Art seines dreidimensionalen Aufbaus wird entweder ein Material mit kleinen Partikeln großer Oberfläche oder ein poröser Festkörper erhalten.

Abbildung 7 zeigt ein Schema des Endo- und Exotemplatverfahrens. Zur Erzeugung von anorganischen Materialien mit großer spezifischer Oberfläche hat sich das so genannte Templatverfahren etabliert. Es steuert die Bildung von porösen Stoffen über deren

Struktur- und Textureigenschaften. Hierzu werden der Synthesemischung molekulare oder supramolekulare Einheiten zugefügt, die nach Einschluss in den wachsenden Festkörper ein Porensystem ausbilden. Dieser Vorgang wird als Endotemplatverfahren (engl.: *endotemplating*) bezeichnet <sup>[47]</sup>.

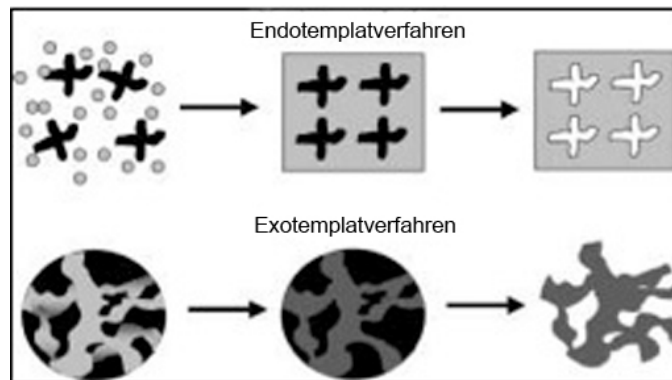


Abbildung 7: Schema zum Ablauf des Endo- und Exotemplatverfahrens; nach Beschichtung des Templats mit einer benetzenden Lösung und seiner nachfolgenden Entfernung wird ein entsprechender poröser Feststoff großer Oberfläche erhalten<sup>[47]</sup>.

Im Gegensatz dazu gibt es ein zweites Templatverfahren - das Exotemplatverfahren (engl.: *exotemplating*). Bei diesem Prozess wird ein porenhaltiges Gerüstmaterial verwendet, in dem ein Feststoff synthetisiert wird. Nach der Entfernung des Gerüstmaterials verbleibt je nach Verknüpfung der Poren im Templat ein poröser oder feinverteilter Feststoff <sup>[47]</sup>.

Mittels Templatverfahren können Porositäten im Nano- und Mikrometerbereich erreicht werden. Die Stoffe kommen aufgrund ihrer großen inneren Oberfläche im Bereich der heterogenen Katalyse, Adsorption, Sensorik sowie bei der Speicherung von Wasserstoff und Methan zur Anwendung. Die große Oberfläche kann auf zwei unterschiedliche Arten erhalten werden. Zum einen kann ein fein verteiltes Bulkmaterial eine große Oberfläche erzeugen, zum anderen ein poröses Bulkmaterial erzeugt werden (siehe Abbildung 8). In beiden Fällen führt die Strukturierung im Nanometerbereich zu einem Festkörper von sehr großer spezifischer Oberfläche. Zugänglich sind mit diesem Verfahren kristalline wie amorphe Materialien, die eine große Oberfläche aufweisen <sup>[47]</sup>.

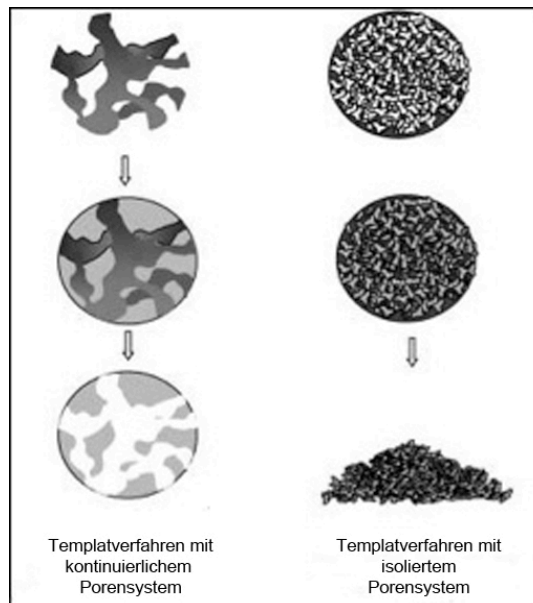


Abbildung 8: Schema des Exotemplatverfahrens; je nach Verbund von Poren bzw. Bulkmaterial ergeben sich zwei unterschiedliche Verfahrensweisen. Links ist das Verfahren ausgehend von einem bikontinuierlichen Feststoff als Templat gezeigt (Porensystem und Bulkmaterial erstrecken sich über die gesamte Probe), rechts liegt ein Bulkmaterial mit diskontinuierlichem Porensystem vor (nur der Feststoff besteht aus einer Phase, die Poren liegen in der sog. strukturellen Porosität vor) <sup>[47]</sup>.

Beim Endotemplatverfahren erfolgt die Erzeugung von Hohlräumen im Festkörper durch den Einschluss des Endotemplats in dessen Vorläufer. Der entstehende Festkörper wird also um das Templat herum gebildet. Anschließend erfolgt die Entfernung des Templats und ein zugängliches Porensystem wird erzeugt. So können Hohlraumstrukturen molekularer Größe (unter Verwendung von Molekülen als Template) sowie von makroskopischer Größenordnung erhalten werden. Der zugrunde liegende Mechanismus ist je nach Synthese unterschiedlich. Oft ist jedoch eine günstige Wechselwirkung zwischen Templat und Festkörper erforderlich, da sonst statt des gewünschten Templateinschlusses eine Phasentrennung erfolgt. Diese Bedingungen gewinnen mit abnehmender Größenordnung der verwendeten Templatstrukturen an Bedeutung, da parallel ein Wachstum der Grenzflächengröße stattfindet. Meist ist hierzu eine vergleichbar große Dichte von Templat und Festkörper ausreichend. Außerdem ist auch auf eine gute Benetzbarkeit des Templats zu achten <sup>[47]</sup>.

Die Bedeutung des „exotemplating“ ist im letzten Jahrzehnt deutlich gewachsen, da festgestellt wurde, dass mit ihm Strukturkopien im nanoskaligen Bereich realisiert werden können. Poröse Materialien großer Oberfläche und ausgedehnter Hohlkörperstruktur bieten Platz zur Bildung disperser Festkörper (was auch als „confined space synthesis“ bezeichnet wird) <sup>[48]</sup>.

Die Struktur des Templats wird hierbei im Wesentlichen nicht vom Festkörper-Bildungsprozess beeinflusst. Abhängig vom Verknüpfungsmuster des als Exotemplats verwendeten Festkörpers werden unterschiedlich dispergierte Produkte gebildet; bikontinuierliche Festkörpertemplate (bestehend aus einer kontinuierlichen festen Phase

sowie einem vollständig kontinuierlichen Porensystem) liefern einen porösen Festkörper als Negativ des verwendeten Exotemplats. Im Unterschied dazu liefert ein Exotemplat ohne dreidimensionales Porensystem mit vielen unterschiedlich großen einzelnen Poren Partikel von ebenfalls großer Oberfläche. Dies wird als textuelle Porosität bezeichnet, welche auf die Anordnung der Partikel im gebildeten Festkörper zurückzuführen ist <sup>[47]</sup>.

In dieser Arbeit wurde das Exotemplatverfahren für die Herstellung poröser fließbildender Röhren auf Basis von Ceroxid eingesetzt. Das Polymertemplat wird im so genannten TUFT-Prozess (engl.: tubes by fiber templates) mit einem Vorläufer beschichtet (siehe Abbildung 9) <sup>[33]</sup>. Anschließend erfolgt die Umwandlung des Kompositmaterials in das Zielprodukt unter Entfernung des Templats, was zu einer röhrenförmigen Nanostrukturierung im Oxidfließ führt <sup>[31]</sup>.



Abbildung 9: Aufnahme eines Fließes aus Polymerfasern, das durch eine Sprüh-Beschichtung (Exotemplatverfahren) mit einer cerhaltigen Sollösung imprägniert wird. Dazu wird das Faserfließ je nach Benetzungsverhalten in einer oder mehreren Etappen benetzt.

## Sol-Gel-Verfahren

Das Sol-Gel-Verfahren erlaubt die Herstellung von Festkörpern durch Gelbildung (statt Kristallisation oder Fällung) aus Lösungen. Dieses Verfahren wurde für die Beschichtung zuvor durch Elektrospinnen erzeugter Templatstrukturen verwendet. Die Herstellung von Sollösungen ist eine schnelle und einfache Methode zur Gewinnung sprühbarer Lösungen für die in der Arbeit verwendete Beschichtungsmethode.

Bezeichnet wird die Sol-Gel-Chemie oft auch als „chimie douce“ oder „soft chemical approach“, aufgrund der dabei stattfindenden Synthese metastabiler Oxidmaterialien bei im Vergleich zu typischen Festkörperreaktionen deutlich niedrigeren Synthesetemperaturen <sup>[49]</sup>.

Ein Sol wird als stabile Suspension kolloidaler Festkörperpartikel oder Polymere in einer Lösung bezeichnet. Die Partikel können amorph oder kristallin sein. Ein Gel hingegen besteht aus einem porösen dreidimensionalen kontinuierlichen Festkörperverband, der eine kontinuierliche flüssige Phase darstellt („wet gel“). In kolloidalen Gelen wird dieses Netzwerk aus Agglomeration dichter kolloidaler Partikel angesehen. Bei polymerhaltigen Gelen handelt es sich um eine polymere Substruktur <sup>[49]</sup>.

Generell können die Sol-Partikel durch kovalente Bindungen, van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden werden, um die Gesamtoberfläche und die Grenzflächenenergie zu minimieren. Gelbildung kann auch durch Verlängerung von Polymerketten erfolgen. Meist ist die Gelbildung aber mit dem Ausbilden kovalenter Bindungen verbunden und erfolgt irreversibel <sup>[49]</sup>.

Um Aggregationen feiner Partikel im Sol zu verhindern, sind repulsive Kräfte gleicher Größe vorhanden. Zum einen sind dies elektrostatische Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln, die von an diesen adsorbierten Ladungen hervorgerufen werden. Zum anderen kann eine Hülle aus organischer Materie sterisch abschirmend wirken (beispielsweise durch die Verwendung von Tensiden). Dadurch steigt die freie Energie des Systems aus Lösung und Partikeln. Es ist eine Schichtdicke von weniger als 3 nm nötig, um den Einfluss von van-der-Waals-Kräften zu vermeiden <sup>[49]</sup>.

Abbildung 10 zeigt ein Schema möglicher Prozessrouten zur Generierung von anorganischen Keramiken mittels Sol-Gel Verfahren. Pulver können z.B. durch Sprühtrocknung eines Sols erhalten werden. Gelfasern können aus dem entsprechenden Sol und dünne Filme durch bekannte Beschichtungsverfahren (wie spin-coating oder Sprüh-Beschichtung) erzeugt werden. Trocknung durch Verdampfung der Flüssigkeit in den Poren erzeugt Kapillarkräfte, die ein Schrumpfen des Gel-Netzwerks zur Folge haben können. Das getrocknete Gel wird auch als Xerogel bezeichnet. Es ist um einen Faktor 5 bis 10 kleiner im Volumen, als das nasse Gel. Dadurch wird der monolithische Gelverband oft durch mechanischen Stress zerstört und Pulver erhalten. Werden die Bedingungen aber so verändert, dass nach dem Trocknungsschritt das Gel-Netzwerk erhalten bleibt, bezeichnet man das gebildete Gel als Aerogel <sup>[49]</sup>. Diese erhält man üblicherweise nach Trocknung in überkritischer Phase, bei der eine Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf vermieden wird und Kapillarkräfte entfallen. Dichte keramische Materialien oder Gläser können auf diese Weise aus Wärmebehandlung von Xero- oder Aerogels unter Sinterung erhalten werden <sup>[50]</sup>. Typische Anwendungen für Sol-Gel Materialien beinhalten alle Arten von Beschichtungen, Katalysatoren und Katalysatorträger, keramische Fasern, elektrokeramische Pulver, Isolierungen und hochreine Gläser <sup>[52]</sup>.

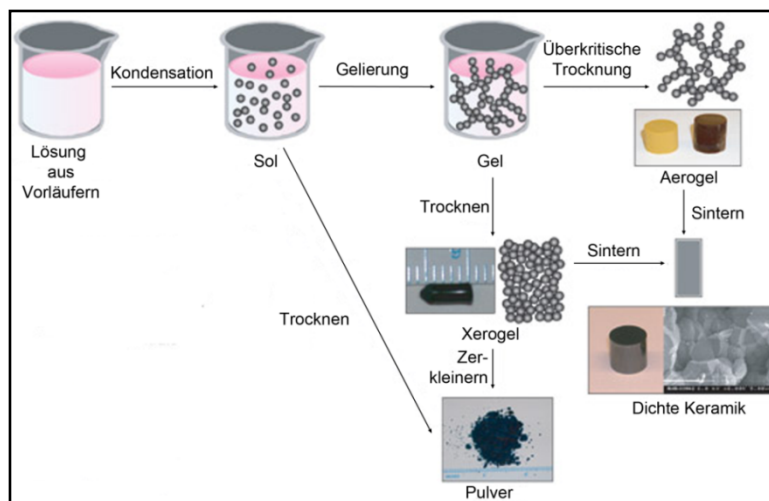


Abbildung 10: Schema des Sol-Gel-Verfahrens zur Gewinnung pulveriger oder formgebundener anorganischer Keramiken <sup>[51]</sup>.

## Generierung von Ceroxidhohlfasern mittels elektrogenespinnener Polymerfasern als Exotemplat

Die Synthese von reinem und dotiertem Ceroxid in Form von Hohlfasern erfolgt nach einem allgemeinen Syntheseweg. Dabei wird das Polymertemplaten nach dem Prinzip des Exotemplatverfahrens als Exotemplat eingesetzt. Separat wird eine cerhaltige Sollösung hergestellt <sup>[19,52,53,54]</sup> und das Templat (ein elektrogenesponnenes Fließ aus Polymerfasern) anschließend durch Sprüh-Beschichtung mit dieser Lösung beschichtet. Danach wird das Templat bei RT durch Plasmaätzen (20 Volumenprozent Sauerstoff in Argon) und anschließender Kalzinierung bei ca. 350°C schonend entfernt. Dabei entsteht die Replikatstruktur auf Basis von CeO<sub>2</sub>. Das Plasmaätzen dient der Materialabtragung durch chemische Reaktion. Die im Ätzgas (Sauerstoff in Argon) vorhandenen Sauerstoffradikale werden durch Hochfrequenzentladung gebildet und erzeugen mit dem zu ätzenden Stoff (dem Polymertemplat) leicht flüchtige Reaktionsprodukte. Die Oberfläche des Templats wird durch den Ätzvorgang aufgerissen und ein Großteil des Materials ohne thermische Belastung entfernt. Restliche Anteile des Polymers werden durch Kalzinierung beseitigt.

### Tensidgesteuerte Strukturierung

Detergenzien bilden beim Lösen in Wasser durch Selbstaggregation amphiphiler Tensidmoleküle eine charakteristische Mizellenstruktur aus. Diese hängt stark von den molekularen Eigenschaften der eingesetzten Tenside ab (z.B. der Länge der hydrophoben Kette und der Ladung und Größe der Kopfgruppe). In wässriger Lösung liegen die hydrophoben Kettenanteile innen und die hydrophilen nach außen orientiert vor (Abbildung 11).

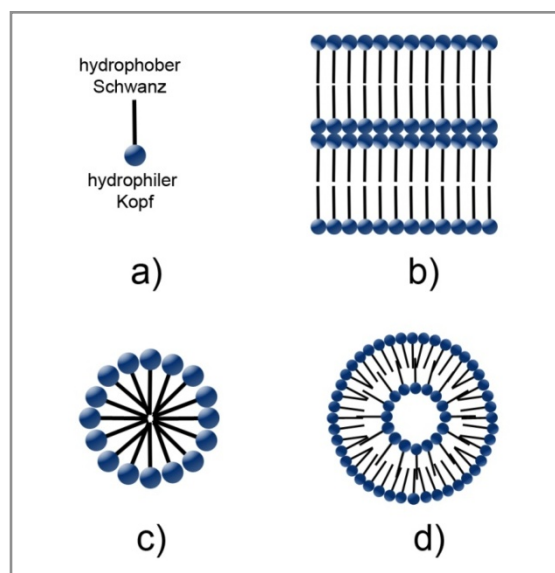


Abbildung 11: Schema zum Aufbau möglicher Mizellenstrukturen in tensidhaltigen Lösungen <sup>[55]</sup> a): allgemeine Darstellung einer Monomereinheit, b): Aggregation von Monomeren zu einer Doppelschicht, c): Ausbildung einer einfachen sphärischen Mizellenstruktur, d): Ausbildung einer zylindrischen Mizellenstruktur).

Durch gezielte hydrothermale Herstellung einer geeigneten Mizellenlösung werden stäbchenförmige Mizellen gebildet, die bei Zugabe einer wässrigen cerhaltigen Sol-Lösung



---

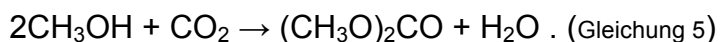
als Anker („linker“) für die hydratisierten Cer-Ionen dienen und so für eine Orientierung der Ionen in Lösung sorgen sollen <sup>[55]</sup>. Die dabei erhaltene Mischung wird durch Sprüh-Beschichtung auf ein als Exotemplat verwendetes Polymerfließ aufgesprüht. Nach Trocknung wird das Templat schonend durch das Hintereinanderschalten eines Plasmaätzprozesses (20 Volumenprozent Sauerstoff in Argon) sowie eines Kalzinierungsprozesses (350°C) entfernt. Die Faserflöße aus Ceroxid weisen eine nanoskalige Struktur auf.

### **3.3. Theorie zur Synthese von Dimethylcarboxylat an Ceroxid sowie an Mischoxiden von Zirkoniumoxid und Ceroxid**

Dimethylcarboxylat (DMC), stellt das kleinste Homologe der Carbonsäurediester dar. Als sicheres, nichtkorrosives und umweltverträgliches Reagenz zur Carbonylierung und Methylierung ersetzt es das hochtoxische Phosgen sowie Dimethylsulfat in der organischen Synthesechemie. Desweiteren wird es als Intermediat für die Herstellung von Polycarbonaten sowie als potenzielles Kraftstoffadditiv eingesetzt. Ein Zusatz von DMC im Dieselmotorkraftstoff senkt nachweislich dessen Rußpartikelemission <sup>[56,57]</sup>. In dieser Anwendung ersetzt es, bedingt durch seine hohe Sauerstoffspeicherkapazität und der guten biologischen Abbaubarkeit, den bislang eingesetzten Methyltertbutylester (MTBE) <sup>[4,58]</sup>. Aufgrund seiner hohen dielektrischen Konstante dient DMC desweiteren als Elektrolyt zum Aufbau von Lithiumionenbatterien <sup>[59]</sup>.

#### **Mögliche Syntheserouten zur Herstellung von DMC**

Es sind drei Hauptrouten zur Synthese von Dimethylcarboxylat bekannt; hierzu zählen die Oxycarbonylierung von Methanol, die Carbonylierung von Methylnitrit an Palladiumkatalysatoren und die Transesterifizierung von Ethylcarbonat (EC) bzw. Harnstoff <sup>[58,4,60]</sup>. Eine nachhaltige Synthesemethode stellt die Direktsynthese von DMC aus Methanol unter chemischer Fixierung von Kohlendioxid dar. Gleichung 5 zeigt die Reaktionsgleichung <sup>[61]</sup>:



Neben der homogen katalysierten Reaktion an Zinn (IV)- und Titan (IV)-alkoxiden, wie beispielsweise Dialkoxydibutylzinn, aber auch an Metallacetaten <sup>[61,56,62]</sup> sowie der Reaktion in überkritischem Kohlendioxid, sind desweiteren die Phosgenierung von Methanol sowie die oxidative Carbonylierung von Methanol als phosgenfreie Route an Kupfer (I)- bzw. Kupfer (II)-Katalysatoren als Gas- und Flüssigkeitsprozess bekannt. Nachteile stellen die notwendige nachfolgende Abtrennung des Katalysators, die mögliche Bildung von Oligomeren sowie die Hydrolyseempfindlichkeit der derzeit eingesetzten Katalysatoren dar <sup>[4,62,59]</sup>. Die durch Sakakura et al. veröffentlichten Studien zur Synthese an ortho-Estern und Acetalen weisen zwar vergleichsweise höhere Umsätze auf, die

Kosten für die verwendeten Reaktanden und die nachfolgend notwendige Abtrennung des homogenen Katalysators machen diese Syntheseroute jedoch unattraktiv <sup>[63,59]</sup>.

### Industrielle Herstellung von DMC

Im großtechnischen Maßstab erfolgt die Herstellung von DMC bislang durch die oxidative Carbonylierung von Methanol mit Kohlenstoffmonooxid oder Sauerstoff an Kupferchloridkatalysatoren bzw. mittels oxidativer Carbonylierung an Palladium mittels Methylinitrit <sup>[4,60]</sup>. Die verwendeten Reagenzien weisen jedoch wie im Falle von Chlorin, Phosgen und Kohlenmonoxid korrosive sowie toxische Eigenschaften auf. Zusätzlich besteht im Falle der Carbonylierungsreaktion eine erhöhte Explosionsgefahr. Die Methode der Direktsynthese von DMC aus Methanol und Kohlendioxid stellt eine zukunftsweisende Alternative dar <sup>[61]</sup>. Die Syntheseroute ist seit den achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt und in der Literatur unter Verwendung von Katalysatoren aus Organometallkomplexen, anorganischen Basen oder Zirkoniumoxid beschrieben. Die dort erzielten Ausbeuten sind nicht zufriedenstellend. Metalloxid-Katalysatoren von Zirkoniumoxid, Ceroxid, sowie deren Mischoxide in unterschiedlicher Zusammensetzung, gelten als zukunftsweisende Katalysatoren hoher Effizienz. Im Folgenden ist der Mechanismus der Direktsynthese von Dimethylcarboxylat aus Methanol und Kohlendioxid an Ceroxid dargestellt (Abbildung 12) <sup>[4]</sup>. Auf der Katalysatoroberfläche vorhandene Hydroxylgruppen werden dabei in einem ersten Teilschritt durch Oberflächenreaktion mit Methanol umgesetzt. Die gebildeten Methoxidspezies können monodentat sowie verbrückt an das Ceroxid gebunden sein. Die nachfolgende Umsetzung mit Kohlendioxid und einem weiteren Methanolmolekül erfolgt für das monodentat gebundene Methoxid unter Bildung des Produkts, Dimethylcarboxylat (DMC). Für das verbrückt gebundene Methoxid konnte nach Untersuchungen von Ikeda et al. keine Umsetzung zum Produkt nachgewiesen werden <sup>[4]</sup>.

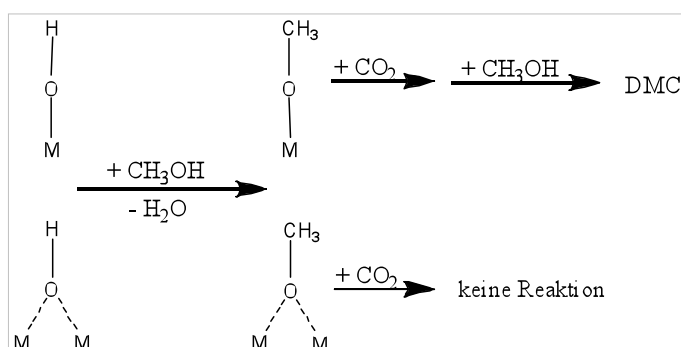


Abbildung 12: Reaktionsmechanismus zur Direktsynthese von Dimethylcarboxylat mittels Methanol und Kohlendioxid <sup>[4]</sup>. In einem ersten Reaktionsschritt erfolgt die Umsetzung von Methanol mit oberflächenadsorbierten mono- bzw. bidentat gebundenen Hydroxylgruppen (M = Ce). Die monodentat gebundene Methoxyspezies wird dann mit Kohlendioxid und einem weiteren Molekül Methanol unter Bildung von Dimethylcarboxylat (DMC) umgesetzt. Im Falle der bidentat gebundenen Methoxyspezies erfolgt keine Umsetzung zum Produkt.

Mittels FTIR-Untersuchungen konnte für Methanol und Kohlendioxid die Identifikation der Adsorbate sowie die Zuordnung der jeweiligen Signale während der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge durchgeführt werden. Die Adsorption des Kohlendioxids erfolgt



---

demnach unter Bildung von monodentat gebundenem ionischen Hydrogencarbonat sowie bidentat gebundenem Carbonat. Die Desorption des Hydrogencarbonats erfolgt unter Rückbildung von Hydroxylgruppen. Zusätzlich wird das bidentat gebundene Carbonat desorbiert. In daran anschließende Messungen konnten stabilere Carbonatspezies nachgewiesen werden. Bei diesen Carbonatspezies handelt es sich möglicherweise um mono- sowie polydentat gebundene Carbonatspezies, welche jedoch aufgrund geringer Signalintensitäten und zunehmender Signalverarbeitung nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Adsorption von Methanol an Ceroxid erfolgt unter Bildung einer einfach, zweier zweifach sowie einer dreifach koordinierten Form von Methoxid. Die monodentat gebundene Methoxidspezies ist dabei nach Untersuchung von Ikeda et al. relevant für die Umsetzung zum Produkt, Dimethylcarboxylat. Zusätzlich erfolgte die Identifikation von einfach und zweifach koordinierten Formiatspezies. Diese werden mit Reduktion von Ceroxid und nach abgestelltem Methanol-Trägerstrom vermehrt gebildet. Die Funktion der Formiatspezies wurde bislang noch nicht untersucht <sup>[4]</sup>.

Erste Studien weisen auf eine Steigerung der Aktivität durch Dotierung des Ceroxids mit Zirkoniumionen hin <sup>[4,60]</sup>. Mischoxide aus Ceroxid und Zirkoniumoxid weisen im Vergleich zu reinem Ceroxid auch mit zunehmender Alterung eine gleichbleibend hohe Leistungsfähigkeit auf. Dies ist mit der optimierten thermischen Stabilität sowie der erweiterten Reduzierbarkeit verbunden. Von Bedeutung scheint der Säure/Base-Charakter der Katalysatoroberfläche zu sein <sup>[4]</sup>. Die dem zugrundeliegenden Redoxprozesse und Teile des Reduktionsmechanismus sind Bestandteil der aktuellen Forschung <sup>[64]</sup>. Der Reduktionsprozess besteht allgemein aus zwei Teilschritten; 1. Reduktionen an oberflächenlokalisierten Vakanzen, 2. gegenläufige Migration von Vakanzen zwischen Oberfläche und Bulk <sup>[64]</sup>. Aus aktuellen Studien geht hervor, dass sowohl die sauren, als auch die basischen Oberflächenfunktionalitäten der Mischoxide von großer Bedeutung für die Effizienz der Direktsynthese aus Methanol und CO<sub>2</sub> sind. Zirkoniumoxid beinhaltet sowohl schwach basische, als auch saure Eigenschaften. Ein kontrollierter Zusatz von Phosphorsäure zu Zirkoniumoxid zur Steigerung der Aktivität wurde untersucht. Daraus resultierte die Generierung schwach Bronstedt-aktiver Zustände, die als Aktivitätszentren der Reaktion gelten. Eine geringe Azidität ist sehr bedeutend für die Selektivität der Reaktion, da stark azide Zustände zu einer erhöhten Bildung des Nebenproduktes Dimethylether (DME), führen würden. Bei gleicher Konzentration von DME und Wasser, ist keine Produktbildung von DMC zu beobachten, da die Hydrolyse von DMC bevorzugt abläuft. Mischoxide aus Cer- und Zirkoniumoxid beinhalten sowohl azide wie basische Funktionalitäten und sind effizient für die selektive Direktsynthese von Dimethylcarboxylat aus Methanol und CO<sub>2</sub> bei niedrigen Temperaturen von 100°C <sup>[56,60]</sup>.

### **Thermodynamische Optimierung des Gleichgewichtsumsatzes**

Die Aktivität der ceroxidbasierten Katalysatoren zeigt eine starke Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur während der Synthese des Oxids. Sie steigt mit zunehmender Temperatur, obwohl dadurch eine Abnahme der BET-Oberfläche erfolgt <sup>[61, 62]</sup>. Oberhalb einer Temperatur von 400°C verhält sich die Aktivität proportional zur

---

Kalzinierungstemperatur des Oxids. Begründet wird dies mit einem Verlust an Aktivität aufgrund amorpher Probenanteile. Die Werte nach Yoshida et al. beziehen sich auf die Aktivität pro spezifischen BET-Oberflächenabschnitts. Unter der Annahme einer Proportionalität von Aktivität zu spezifischer Oberfläche, deutet dies trotz unterschiedlicher Kalzinierungstemperaturen auf eine vergleichbare Oberflächenstruktur des Oxids hin. Das lässt den Schluss zu, dass die aktiven Zustände entlang der Fläche [111] im Ceroxid lokalisiert sind, da diese die stabilste Ebene unter denen mit einem niedrigen Indize darstellt <sup>[61]</sup>. Dies wird für den hier dargestellten Syntheseweg der Direktsynthese aus Ethanol und Kohlendioxid als mögliche aktive Oberfläche angenommen <sup>[51]</sup>. Auch wenn die Selektivität der Reaktion für die Direktsynthese nahezu 100 Prozent beträgt, ist der zu erzielende Gleichgewichtsumsatz gering. Nach Durchführung mechanistischer Studien durch Sakakura et al., ist der Umsatz abhängig von der Zersetzungsrates des Katalysators durch Wasser (im Laufe der absolvierten Zyklen), dem eingestellten Partialdruck des Kohlendioxids sowie der Thermodynamik <sup>[65]</sup>. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt ohne Zusatz wasserentziehender Mittel auf der Eduktseite. Die maximal erzielbaren Umsatzzahlen sind gering und betragen etwa ein Gewichtsprozent <sup>[4]</sup>. Die Entfernung des Wassers als Produkt aus dem Reaktionsgleichgewicht kann durch Reaktion von 2,2-Dimethoxypropan (DMP) mit Wasser erzielt werden. Ein Zusatz von DMP während der Direktsynthese von DMC aus Methanol mit CO<sub>2</sub> ist ebenfalls effektiv, um eine Steigerung des Umsatzes zu erlangen. Jedoch sind die dafür benötigten Mengen an DMP mit einer Abnahme der Bildungsrate verbunden und führen desweiteren zu einer Zunahme an Dimethylether (DME), dem Nebenprodukt der Reaktion. Die Wahl eines effizienten Katalysators und eines geeigneten Verfahrens zur Abtrennung des als Nebenprodukt anfallenden Wassers sind notwendig, um eine selektive Synthese von Dimethylcarboxylat aus Kohlendioxid zu realisieren <sup>[60]</sup>. Durch die Entfernung des Wassers mittels Reaktion an Acetalen ist eine Steigerung des Umsatzes möglich.

Unter überkritischen Bedingungen (30MPa CO<sub>2</sub>, 80°C) führt die Verwendung von R<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> als Katalysator unter Addition von DMP ((CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) zu einer verbesserten Umsetzung von Methanol. Dieses Syntheseverfahren weist für Ceroxid-Zirkoniumoxid Mischkatalysatoren ebenfalls hohe Werte der Selektivität auf <sup>[56,60]</sup>.

Abschnitt 4.2 diskutiert die durchgeführten Studien zur katalytischen Aktivität ceroxidbasierter Materialien am Beispiel des Flüssigphasenprozesses zur Direktsynthese von DMC. Hierbei wird der Einfluss der verwendeten Synthesemethode und der erzielten Kristallitgröße auf die zu erzielenden Umsätze betrachtet. Es wird außerdem der Einfluss einer Insertion von Zirkoniumdioxid in das Wirtsgitter von Ceroxid auf die Umsatzentwicklung hin untersucht. Ziel ist die Optimierung der mechanischen Stabilität im oxidischen Material. Für die gezeigten Messungen der katalytischen Aktivität wird der zu erzielende Umsatz nahe des thermodynamischen Gleichgewichtes betrachtet.

### 3.4. Photokatalyse an nanostrukturiertem Ceroxid

Im Unterschied zu Metallen, die ein Energiekontinuum aufweisen, weisen Halbleiter wie nanokristallines Ceroxid, eine Bandlücke auf. Dieser Bereich wird im Energiebereich durch das gefüllte Valenzband und das darüber liegende unbesetzte Leitungsband begrenzt. Er beinhaltet keine weiteren Energieniveaus. Wird ein Elektron durch photochemische Anregung eines eintreffenden Lichtquants ausreichender Energie angeregt, so erfolgt sein Übergang in das Akzeptororbital des Leitungsbandes unter Bildung eines positiv geladenen Loches im Bereich der Valenzbandkante. Gleichzeitig wird ein Elektron von einem gefüllten Donatororbital zur Rekombination mit dem Loch des Elektronen-Loch-Paares an der Valenzbandkante (Abbildung 13) übertragen <sup>[21]</sup>. Nanokristallines Ceroxid besitzt im Vergleich zum Festkörper (3,2 eV) eine geringeren Bandlücke (2,7 eV). Daraus ergibt sich die Anwendung von nanokristallinem  $\text{CeO}_2$  als Photokatalysator im sichtbaren Spektralbereich <sup>[21]</sup>. Innerhalb weniger Nanosekunden nach der photochemischen Anregung erfolgt anschließend entweder die Rekombination von Elektron und Loch in den Ausgangszustand oder die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit an der Partikeloberfläche adsorbierten Oberflächenspezies <sup>[66]</sup>. Diese Elektronen entsprechen in ihrem Reduktionspotential der energetischen Lage des Leitungsbandes. Die durch Anregung der Elektronen generierten Löcher entsprechen in ihrem Oxidationspotential der energetischen Lage des zugehörigen Valenzbandes. Die energetische Lage der Bandlücke des nanokristallinen Ceroxids, bestimmt dessen Redoxverhalten im wässrigen Medium <sup>[21]</sup>. Die treibende Kraft des heterogenen Elektronentransfers ist die Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband des Ceroxids und dem Reduktionspotential des Akzeptorsystems  $\text{A/A}^-$  <sup>[21]</sup>.

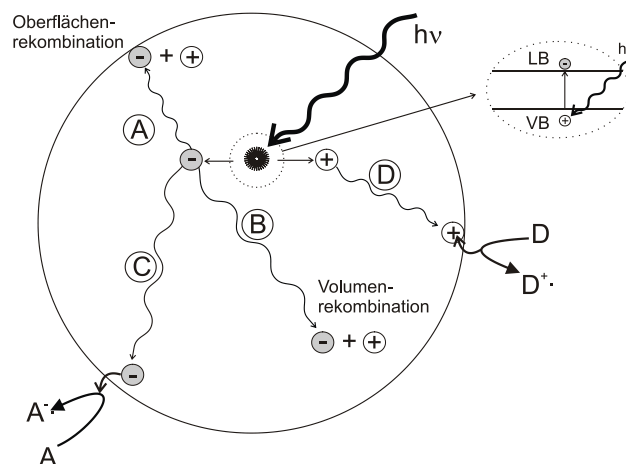


Abbildung 13: Schema der Lichtanregung in einem oxidischen Festkörper. Der Anregungsprozess mittels eines Lichtquants ( $h\nu$ ) erfolgt unter Bildung eines Elektronen-Loch-Paares. Es existieren verschiedene Relaxationsprozesse zur Relaxation des Ladungspaars. Die Prozesse A und B beschreiben Rekombinationsprozesse von Elektron und Loch an der Partikeloberfläche bzw. innerhalb des Festkörperpartikels. Prozessschritt C zeigt die Reduktion eines Akzeptormoleküls A zu  $\text{A}^-$  mit einem Elektron. Prozessschritt D zeigt die Oxidation einer Donatorspezies D zu  $\text{D}^+$  durch ein zuvor generiertes Loch.

Diese photochemisch katalysierten Prozesse sollen im Folgenden am photochemischen Abbau von Methylenblau (MB), einem chinoiden, mesomeriestabilisierten Aromatensystem, näher erläutert werden. Der Abbau des blauen Farbstoffs wird als

Modellreaktion zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität oxidischer Halbleitermaterialien verwendet. Abbildung 13 zeigt die beiden Strukturformeln von Metylenblau. Es kann durch Protonierung von der blauen Form in seine farblose Leuko-Form übergehen.

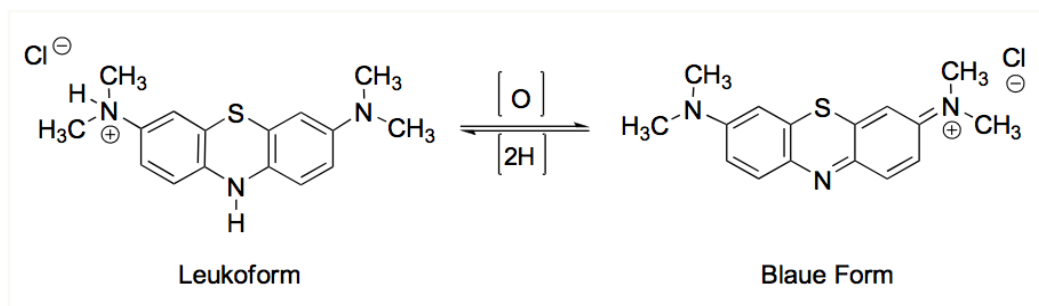


Abbildung 14: Mesomere Strukturformeln des Farbstoffs Metylenblau.

Der oxidative Abbau dieses Farbstoffmoleküls benötigt ein Oxidationsmittel mit hohem Oxidationspotential. Während sich Titandioxid in der Anatas-Modifikation aufgrund seiner großen Bandlücke von etwa 3,2 eV zur Anwendung im Bereich der UV-Katalyse eignet, wird durch die vergleichsweise geringe Bandlücke des Ceroxids von 2,7 eV eine Nutzung des sichtbaren Spektralbereichs ermöglicht. Die im Folgenden beschriebenen Vorgänge des Farbstoffabbaus infolge der Lichteinwirkung erfolgen jedoch nach gleichem Mechanismus<sup>[66]</sup>. Die in Abbildung 14 dargestellte Redoxreaktion zeigt die nach der zuvor beschriebenen Generierung des Elektronen-Loch-Paares stattfindende Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit einem Akzeptor A. Gleichzeitig erfolgt die Oxidation eines Donors D, so dass das Oxid in seinen Ausgangszustand zurückkehrt und somit für einen weiteren photochemischen Katalysezyklus regeneriert wird. Die Fähigkeit des Ceroxids zum photokatalytisch induzierten Elektronentransfer mit einem an der Partikeloberfläche adsorbierten Akzeptormolekül wird von der energetischen Bandlage des Oxids sowie dem Redoxpotential des Absorbats bestimmt<sup>[21]</sup>. So muss der Akzeptor energetisch im Bereich des Leitungsbandes liegen, der Donor benötigt eine Potentialenergie oberhalb der des oxidischen Valenzbandes. Dies ist notwendig, damit der Donor ein Elektron auf die Leerstelle übertragen kann<sup>[21]</sup>.

Der Kontakt zwischen einem Halbleitermaterial und einer anderen Phase – flüssig, fest oder gasförmig – beinhaltet eine Umverteilung der Ladung und die Ausbildung einer Grenzschicht. Aus dem Transfer von Ladungen entlang dieser Grenzfläche sowie der energetischen Absenkung des Potentials von Ladungsträgern durch Oberflächenzustände an der Grenzfläche, kommt es zur Ausbildung der sogenannten Raumladungszone<sup>[21]</sup>. Abbildung 15 zeigt nachfolgend die Raumladungszone zwischen einem n-Typ Halbleiter wie Ceroxid und einer Lösung<sup>[21]</sup>.

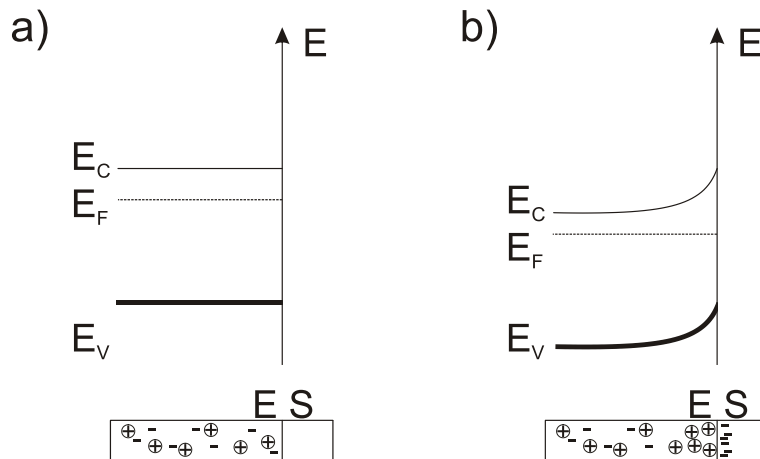


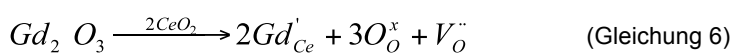
Abbildung 15: Schema zur Ausbildung einer Raumladungszone und Bandverbiegung.  $E_C$  bezeichnet die Lage des Leitungsbandes,  $E_F$  die Lage des Fermi-niveaus,  $E_V$  die Lage des Valenzbandes. Bild a) zeigt das Energieschema der Bandstruktur im Halbleiter. Bild b) zeigt die infolge der erhöhten Konzentration negativer Ladungen an der Grenzfläche stattfindende Bandverbiegung.

Teilbild a zeigt das Potentialdiagramm der Bandstruktur in Abwesenheit einer Raumladungszone. Der Halbleiter weist eine homogene Verteilung der Ladungen auf. Kommt es nun wie in Teilbild b dargestellt durch Adsorption von Sauerstoff zu einer Ansammlung von negativen Ladungen im Bereich der Grenzfläche, so sinkt die Konzentration an Elektronen in diesem Bereich und es kommt zu einer erhöhten Konzentration von Elektronen im Inneren des Halbleiters. Dadurch entsteht die sogenannte Entleerungszone entlang der äußeren Grenzfläche. Die Bänder weisen in diesem Bereich die Bandverbiegung auf <sup>[21]</sup>.

Der durch die Wechselwirkungen mit den Oberflächenspezies A und D angedeutete Prozess der Photokatalyse soll nun am Beispiel der Zersetzung von Metylenblau erläutert werden. Dabei stellt der Farbstoff eine Modellsubstanz dar, welche die Bedeutung dieses Prozesses für den Abbau organischer Verunreinigungen in wässrigen Medien verdeutlichen soll. Die Photooxidation von MB erfolgt, wie auch der Abbau von organischen Schadstoffen im Wasser, nicht direkt am Photokatalysator Ceroxid, sondern über mehrere indirekte Prozessschritte ab. Photoreaktionen laufen meist über Radikalkettenmechanismen ab. Die Radikale werden oberflächennah der Lichtquelle gebildet und zum Reaktionsort mittels Diffusionsprozessen transportiert. Nanostrukturen ermöglichen aufgrund des günstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen kurze Diffusionswege, was für die Vermeidung von Rekombinationsprozessen von Radikalen vorteilhaft ist. Dadurch ist eine Optimierung der Quantenausbeute sowie der Effizienz der Reaktionsführung möglich. Die Quantenausbeute bezeichnet dabei die Anzahl von Ladungstransfers pro absorbiertes Lichtquant. Wasser und Sauerstoffmoleküle sind nach dem heutigen Stand wissenschaftlicher Studien notwendig für den Ablauf der Photooxidation <sup>[21]</sup>. Die Elektronen des Elektronen-Loch-Paare diffundieren demnach an die oxidische Partikeloberfläche und erzeugen dort nach Reaktion mit Sauerstoff  $O_2^-$ - sowie  $O_2^{2-}$ -Anionen. Diese können organische Substanzen direkt oxidieren und durch Protonierung Hydroperoxid- und Hydroxylradikale erzeugen. Desweiteren ist auch eine

nachfolgende Reaktion mit weiteren angeregten Elektronen möglich. Dies würde zur Bildung von Wasser führen <sup>[21]</sup>. Die Löcher der Elektronen-Loch-Paare oxidieren adsorbierte Moleküle bzw. reagieren mit Hydroxylgruppen der Oberfläche zu Hydroxylradikalen. <sup>[21]</sup>. Diese Radikale sind die primären Oxidationsmittel, während Sauerstoff als Akzeptor der durch photochemische Anregung stammenden Elektronen fungiert <sup>[21]</sup>. Methylenblau stellt einen Wasserstoffakzeptor dar. Der Farbstoff geht so in die Leuko-Form über. Dadurch wird das in der blauen Form vorhandene chinoid, mesomere System unterbrochen. Bei der Belichtung von MB und Ceroxid unter Anwesenheit von Sauerstoff, ist eine fortschreitende Entfärbung des Farbstoffs zu beobachten. Der Prozess ist irreversibel. Bei hoher Lichtintensität ist eine vollständige Mineralisierung zu Kohlendioxid und Wasser möglich <sup>[66]</sup>.

Die Synthese dotierten Ceroxids ermöglicht eine gezielte Optimierung der photokatalytischen Aktivität. Eine Verringerung der Bandlücke von 3,2 eV im Festkörpermateriale zu 2,79 eV für nanokristalline Proben wurde bereits für mit Seltenerdmetallen dotierte Ceroxidmaterialien nachgewiesen. Hierbei werden die zu einer Vergrößerung der Bandlücke führenden quantenchemischen Effekte durch intrinsische Defekte im Oxid als Folge der Generierung von Ce<sup>3+</sup>-Ionen und der damit verbundenen Bildung von Sauerstoffleerstellen im Wirtsgitter dominiert. Solche Defekte führen zum Einbau zusätzlicher Energieniveaus innerhalb der Bandlücke und folglich zu deren Verringerung <sup>[10]</sup>. Zusätzlich besitzt eine Dotierung des nanokristallinen Ceroxids einen starken Einfluss auf die Rekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare und ermöglicht so die Optimierung der zu erzielenden Quantenausbeute <sup>[21]</sup>. Der Feststoff liegt im kubischen Fluoritstrukturtyp vor <sup>[67]</sup>. Das Kristallgitter wird infolge des Einbaus des im Vergleich zum Ce<sup>4+</sup> Ion größeren Gd<sup>3+</sup>-Ions aufgeweitet. Dies führt zu einer erhöhten Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Wirtsgitter. Die folgende Gleichung zeigt dies mittels der Kröger-Vink Notation (Gleichung 6) <sup>[68]</sup>.



Zwei mögliche Modelle kommen für den Dotierungsmechanismus in Betracht. Zum einen ist eine direkte Substitution von Ce<sup>4+</sup>-Ionen gegen Gd<sup>3+</sup>-Ionen auf oktaedrischen Positionen im Kristallgitter möglich. Die zweite mechanistische Variante stellt die Erhöhung des nichtstöchiometrischen Anteils an Ceroxid durch die Reduktion von Ce<sup>4+</sup>-Ionen zu Ce<sup>3+</sup>-Ionen dar. Dadurch wird das Redoxgleichgewicht der Cerionen (Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>) verschoben <sup>[67]</sup>. Desweiteren wird die Migration der Sauerstoffionen durch den Festkörper optimiert und hohe Werte der Sauerstoffionenleitfähigkeit erreicht <sup>[67]</sup>. Die gute Löslichkeit von Seltenerdmetallionen wie Gd<sup>3+</sup> im CeO<sub>2</sub> ermöglicht es, hohe Konzentrationswerte an Sauerstoffleerstellen ohne Phasensegregation zu generieren <sup>[67]</sup>.

Nanokristallines Ceroxid kann als Photokatalysator zur Synthese von Wasserstoff eingesetzt werden <sup>[69]</sup>. Aktuelle Studien beinhalten die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von nanokristallinem Ceroxid in der Wasserspaltung (engl.: *water splitting*). Der erhaltene Wasserstoff kann aufgrund der erzielten Reinheit direkt als



Kraftstoff verwendet werden. In einer Versuchsstudie an der Universität von Kalifornien (UC Berkeley, Berkeley Lab) nach Yarris et al. konnte ein Verfahren auf Basis von Ceroxid ( $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) entwickelt werden, mit dem es möglich ist, die Syntheseprodukte der Wasserspaltung, Wasserstoff und Sauerstoff, in getrennten Teilschritten zu generieren und somit eine nachfolgende Gastrennung zu vermeiden. Einen zusätzlichen Vorteil stellt die Tatsache dar, dass aufgrund der energetischen Lage des Redoxgleichgewichts die Zugabe eines Reduktionsmittels entfällt <sup>[70]</sup>. Neben der Vermeidung von nachgeschalteten Aufreinigungsschritten bietet diese Synthese eine ressourcenschonende Synthesever variante, deren Edukte sich auf Wasser und dem nachhaltigen Einsatz von Solarenergie beschränken. Einzelne Verfahrensschritte konnten optimiert werden; die Prozesstemperatur des sauerstoffgenerierenden Teilschrittes gesenkt und der Umsatz im kraftstoffliefernden Teilprozess gesteigert werden <sup>[15,71,72]</sup>. Die zugehörigen Gleichungen 7 und 8 zeigen den zugrundeliegenden zweistufigen Prozess der photochemischen Wasserspaltung für das beschriebene oxidische Redoxsystem ( $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). Der erste Prozessschritt (Dissoziation) erfolgt endotherm unter hohem energetischem Eintrag von solarer Energie bei etwa 2000°C und einem Systemdruck von 200 mbar. Der zweite Prozessschritt (Hydrolyse) verläuft aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichtslage bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen (400-600°C) unter Rückbildung der vierwertigen Oxidform sowie der Generierung von gasförmigem Wasserstoff <sup>[71]</sup>:

$2 \text{ CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \text{ (g)}$  (Gleichung 7)      Dissoziation (2000°C, 200mbar, Inertgasatmosphäre)

$\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O (g)} \rightarrow 2 \text{ CeO}_2 + \text{H}_2 \text{ (g)}$  (Gleichung 8)      Hydrolyse (400-600°C, Wasserdampf)

Die Nutzung solarer Energieressourcen dient der Schonung fossiler Kraftstoffreserven und stellt gleichzeitig ein potentiell es Verfahren dar, chemische Energie oxidischer Materialien zur Generierung des Brennstoffs Wasserstoff in Reinstform zu nutzen.

### **3.5. Theoretische Grundlagen zur sauerstoffsensitiven Sensorik an nanokristallinem Ceroxid**

Oxidische Halbleiter wie Ceroxid werden in Chemosensoren als gassensorische Materialien eingesetzt. Die Messung erfolgt als Änderung des elektrischen Widerstandes, welcher infolge der Zufuhr eines reduzierenden bzw. oxidierenden Analytgases zu beobachten ist <sup>[73]</sup>. Häufig wird nanokristallines Ceroxid als Sauerstoffsens or eingesetzt. Die Leitfähigkeit stellt eine Funktion der Prozesstemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks dar <sup>[74]</sup>. Dabei dient es der Überwachung von Verbrennungsprozessen in Kraftstoffmotoren <sup>[74]</sup>. Die Verwendung dünner Oxidschichten ermöglicht die Herstellung miniaturisierter und in kommerziellem Umfang nutzbarer Sensormaterialien. Der Vorteil von möglichst dünnen Oxidschichten liegt in der Senkung der Sensorantwortdauer und der schnellen Gleichgewichtseinstellung bei Änderung des Sauerstoffpartialdrucks <sup>[74]</sup>. Bei Prozesstemperaturen von bis zu 1000°C weisen

Schichtmaterialien aus Ceroxid zudem eine gute Adhäsion und thermische Stoßunabhängigkeit auf <sup>[75]</sup>.

Die Oxidschicht, welche die aktive Sensorkomponente ist, verfügt über zwei Funktionen. Zum einen stellt die Oberfläche des Oxids einen Rezeptor dar. An diesem erfolgt die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und adsorbierten Spezies, dem Analyten <sup>[73]</sup>. Die zweite Funktion des Oxids umfasst die darauf aufbauende Informationsverarbeitung der Sensormessung. Dabei wird die Information aus der spezifischen Wechselwirkung von Oxid und Analyt in eine darstellbare Aufzeichnung des elektrischen Widerstandes umgewandelt. Die sensorisch aktive Oxidschicht fungiert als Umwandler des messbaren Ladungseffektes in ein auszuwertendes Signal <sup>[73]</sup>. Abbildung 16 zeigt den allgemeinen Aufbau eines Chemoresistors, wie er zum Beispiel zur Messung des elektrischen Widerstandes an Ceroxid eingesetzt wird.

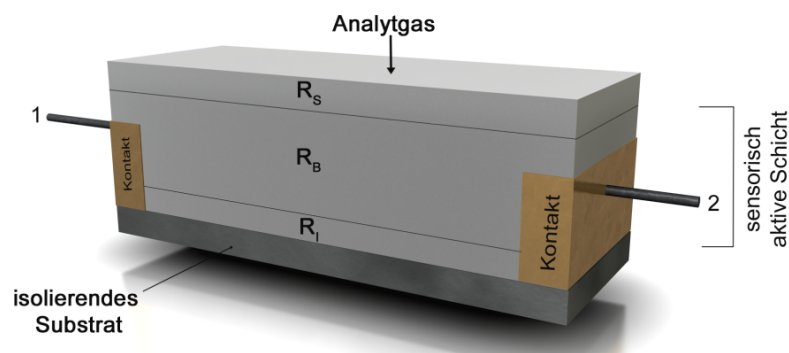


Abbildung 16: Aufbau eines Chemoresistors. Dieser wird im Gleichstrommodus betrieben. Die sensorisch aktive Schicht des Ceroxids befindet sich auf einem isolierenden Substrat (Aluminiumoxid). Die Probe wird mit den darauf befindlichen Platinkontakten kontaktiert. Der elektrische Widerstand setzt sich aus drei einzelnen Widerständen zusammen;  $R_s$  ist der Widerstand der Sensoroberfläche,  $R_B$  der Widerstand im Festkörper und  $R_i$  der Widerstand an der Grenzfläche zwischen Festkörper und isolierendem Substrat.

Die Änderung eines physikalischen Parameters, wie beispielsweise des elektrischen Widerstandes, wird aufgrund einer chemischen Stimulation erzeugt und als Antwort des Sensors bezeichnet. Hierbei spielt die Sensoraufbau und dessen Umgebung eine entscheidende Rolle <sup>[76]</sup>. Neben der Struktur des Materials spielt auch die Konzentration katalytisch aktiver Oberflächendotierungen und die Prozesstemperatur eine entscheidende Rolle <sup>[73]</sup>. Zur Untersuchung der Selektivität des sensorisch aktiven Materials ist die Betrachtung weiterer Analyten notwendig, da diese gleichwertige Bindungsstellen des Sensors unspezifisch, jedoch kompetitiv besetzen und somit das Absorptionsverhalten des Analyten beeinflussen <sup>[77]</sup>. Abbildung 17 zeigt den allgemeinen Verlauf der Sensorrückmeldung. Man unterscheidet drei Bereiche, die unabhängig vom untersuchten Analyten und dessen Detektionslimit vorliegen. Im Basislinienbereich weist der Analyt eine geringe Aktivität sowie eine möglicherweise geringe Bindungskonstante  $a$ . Somit kommt es zu einer Besetzung von Bindungsstellen durch weitere adsorbierende Spezies <sup>[77]</sup>.



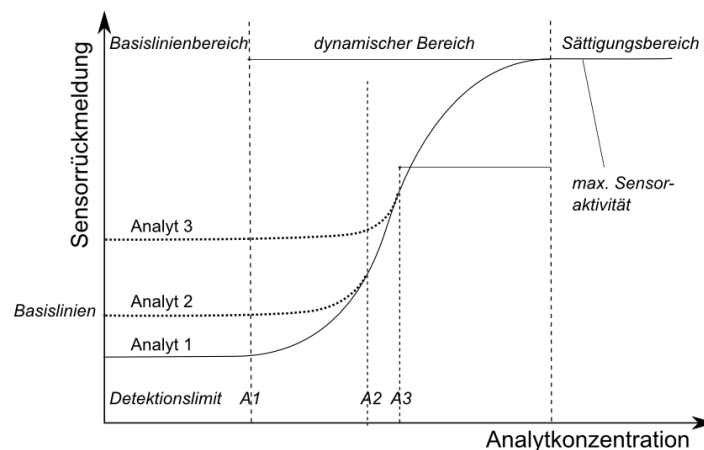


Abbildung 17: Allgemeiner Verlauf der Sensorrückmeldung in Abhängigkeit von der Analytkonzentration. Die Rückmeldung setzt sich aus dem Basislinienbereich, dem dynamischen Bereich und dem Sättigungsbereich zusammen. Analyt 1-3 weisen unterschiedliche Detektionsgrenzen auf und besitzen demnach unterschiedlich große dynamische Bereiche.

Der darauffolgende dynamische Bereich, b, beginnt mit dem Erreichen des unteren Detektionslimits des betrachteten Analyten. Es kommt zu dessen Interaktion mit einem Teil der Bindungsstellen. Die Breite dieses Bereiches ist stark von der Aktivität sowie der Selektivität der sekundären Spezies abhängig. Im Extremfall bleibt ein Signal des Analyten aus. Ein optimiertes Sensormaterial weist einen großen dynamischen Bereich auf. Damit verbunden weist die Probe einen niedrigen Selektivitätskoeffizienten auf. Dieser gibt das Verhältnis der Bindungskonstanten der sekundären Spezies zu der des Analyten an. Sekundäre Spezies haben eine geringe Aktivität. Es liegt ein niedriges Detektionslimit und eine große Anzahl Bindungsstellen für den Analyten vor. Dies ist insbesondere für die Verwendung nanostrukturierter Materialien wichtig, bei welchen ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis für gassensorische Messungen diese Bedingungen erfüllen <sup>[77]</sup>.

Der Sättigungsbereich, c, liegt vor, wenn die Analytkonzentration weiter ansteigt und alle Bindungsstellen der selektiven Schicht durch den Analyt besetzt werden. Die dabei maximal zu erzielende Sensoraktivität ist von der Anzahl verfügbarer Bindungsstellen abhängig. Diese ist im Falle von Adsorptionsprozessen deutlich niedriger als für Absorptionsvorgänge. Das Sättigungslimit ist eine Sensoreigenschaft und beeinflusst die Größe des dynamischen Bereiches in der Anzahl verfügbarer Bindungsstellen. Der Bereich wird von unten herauf durch den Basisbereich sowie den Selektivitätskoeffizienten des Analyten begrenzt, von oben herab durch die Konzentration an verfügbaren Bindungsstellen <sup>[77]</sup>. Die Arbeitsweise eines Widerstandssensors basiert auf der Wechselwirkung zwischen Sauerstoffspezies nahe der Grenzfläche und den dort adsorbierten Analytgas-molekülen. Die sich daraus ergebende Änderung der Konzentration an chemisorbiertem Sauerstoff wird dann als Änderung des elektrischen Widerstandes des sensorisch aktiven Materials nachgewiesen <sup>[73]</sup>. Beispielsweise führt die Zufuhr eines reduzierenden Gases zu einem Absinken des Widerstandes für einen n-Typ Halbleiter wie Ceroxid. Ein p-Typ Halbleiter wie Titandioxid zeigt das gegenläufige Ansteigen des Widerstandes. Bei Zufuhr eines oxidierenden Gases kehren sich die Verhältnisse um. Der

n-Typ Halbleiter weist bei Gaszufuhr dann einen Anstieg des Widerstandes, der p-Typ Halbleiter ein Absinken des Wertes auf <sup>[73]</sup>.

Die Untersuchung der sensorischen Aktivität von oxidischen Halbleitern wie Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) in einer Inertgasatmosphäre unter Ausschluss von Feuchtigkeit ermöglicht die Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff als Analytgas. Das Gas wird auf der Oberfläche des Oxids ionosorbiert. In diesem Zustand verhalten sich die Ionen als Elektronenakzeptoren. Dies steht in Zusammenhang mit der relativen Lage ihres energetischen Potentials, in Bezug auf das Fermi-Niveau <sup>[73]</sup>. Abbildung 18 zeigt ein vereinfachtes Modell der Bandstruktur des Oxids in Form eines Energieschemas.  $E_C$ ,  $E_F$  und  $E_V$  stellen die energetische Lage des Leitungsbandes, des Fermi-Niveaus bzw. des Valenzbandes dar <sup>[73]</sup>.

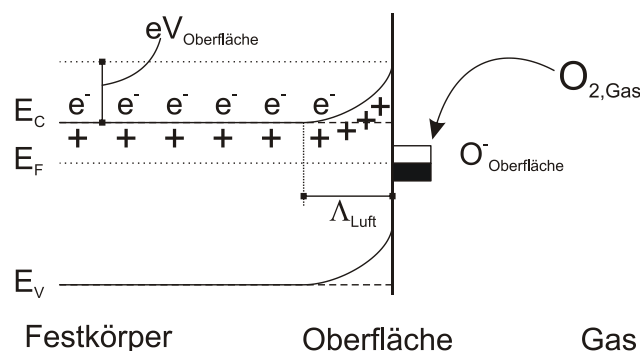


Abbildung 18: Schema zur Ausbildung einer Raumladungszone und Bandbeugung in einem Halbleiter nach Ionosorption von Sauerstoff <sup>[73]</sup>.  $E_C$ ,  $E_F$  und  $E_V$  stellen die energetische Lage des Leitungsbandes, des Fermi-Niveaus bzw. des Valenzbandes dar <sup>[73]</sup>.

Der adsorbierte Sauerstoff agiert als Elektronenakzeptor. Dies ergibt sich aus dessen energetischer Lage (relativ zum Fermi-Niveau,  $E_F$ ). Bei Raumtemperatur wird der Sauerstoff als  $\text{O}^{2-}$  Ion adsorbiert. Oberhalb von  $147^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  erfolgt die Adsorption auf der Oxidoberfläche des Zinnoxids in Form von  $\text{O}^-$  Ionen. Oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  wird der Sauerstoff zusätzlich als  $\text{O}^{2-}$  Ion adsorbiert und ab  $600^\circ\text{C}$  direkt in das Oxidgitter eingebaut. Die für die beschriebenen Prozesse notwendigen Ladungen entstammen intrinsischen Sauerstoffleerstellen im Leitungsband,  $E_C$ . Dies führt zur Ausbildung der Raumladungszone  $\Lambda_{\text{Luft}}$ . Die negative Oberflächenladung führt zur sogenannten Bandverbiegung. Diese bildet ein Potential  $eV_{\text{Oberfläche}}$  (von 0,5 bis 1,0 eV) aus. Der Betrag und das lokale Ausmaß der Bandbeugung werden durch die Oberflächenladung bedingt. Die Ladung wird von der Konzentration und der Art der anwesenden Spezies an ionosorbiertem Sauerstoff bestimmt <sup>[73]</sup>.

Polykristalline Sensormaterialien weisen eine elektrische Leitfähigkeit in Diffusionsrichtung entlang der Korn-Korn Kontakte des Halbleiters auf. Somit verläuft die Leitung über Korngrenzen und ist damit vom energetischen Wert der Bandverbiegung benachbarter Partikel abhängig. Dieser Betrag wird auch als Schottky-Barriere bezeichnet <sup>[73]</sup>. Für Sensoren mit einer relativ dicken porösen und sensorisch aktiven Schicht ist der Beitrag des Widerstandes entlang der Grenzfläche von Kontakt zu oxidischem Material zu vernachlässigen gegenüber dem Beitrag der Korngrenzenwiderstandes <sup>[76]</sup>. Die aufgrund

der Sensorikmessung hervorgerufene Änderung der Leitfähigkeit ist sowohl von den Eigenschaften des sensorisch aktiven Materials, als auch von Sensoreigenschaften, wie Schichtmorphologie und Elektrodenbauart, abhängig <sup>[76]</sup>.

Die Leitfähigkeit  $G$  des sensorisch aktiven Materials kann nach Gleichung 9 formuliert werden:

$$G = \exp\left[\frac{-eV_{\text{Oberfläche}}}{k_B T}\right] \quad (\text{Gleichung 9})$$

$k_B$  stellt die Boltzmann-Konstante dar,  $T$  die Prozesstemperatur,  $eV_{\text{Oberfläche}}$  die Schottky-Barriere <sup>[73]</sup>. Reduzierende Gase wie Kohlenmonoxid, reagieren mit den ionosorbierten Sauerstoffspezies zu ein- bzw. zweizählig gebundenen Carbonatgruppen und desorbieren nachfolgend als Kohlendioxidmoleküle. Schon geringfügige Konzentrationen an Kohlenmonoxid auf der sensorisch aktiven Oxidschicht führen so zu einer Abnahme der Sauerstoffkonzentration. Es kommt zu einem Transport von Elektronen zurück in den Festkörper. Dadurch nimmt die Schottkybarriere im Bereich der Korngrenzen der Partikel ab und die Leitfähigkeit des Halbleiters steigt an (Abbildung 19) <sup>[73]</sup>.

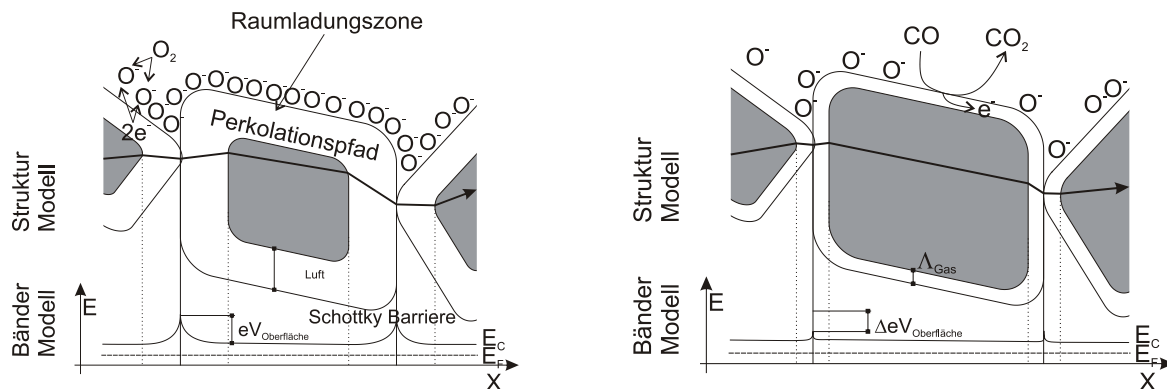


Abbildung 19: Struktur- und Bandmodell eines polykristallinen Halbleiters zur Beschreibung des Einflusses der Korngrenzen auf die Leitfähigkeit des oxidischen Materials. Die linke Graphik zeigt den Festkörper vor der Zugabe des reduzierenden Gases Kohlenmonoxid. In der rechten Graphik ist die Entfernung des ionosorbierten Sauerstoffs von der Oberfläche in Form von Kohlendioxidmolekülen dargestellt. Durch die Desorptionsprozesse erfolgt eine Verringerung der Schottkybarriere im Bereich der Korngrenzen und dadurch ein Anstieg der Leitfähigkeit <sup>[73]</sup>.

Im Unterschied dazu führt die Zufuhr eines oxidierenden Gases wie Sauerstoff zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Durch die Aufnahme von Elektronen durch das adsorbierte Gas kommt es zu einer Vergrößerung der Raumladungszone. Die Schottkybarriere nimmt ebenfalls in ihrem Betrag zu <sup>[73]</sup>.

Die Sensitivität des sensorisch aktiven Halbleiters lässt sich durch Einstellung der Partikelgröße modulieren. Man nutzt dabei das mit abnehmender Partikelgröße zunehmende Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Partikels. Hierdurch ist eine schnellere Antwort des Sensors (Rückmeldung auf die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit), eine schnellere Regeneration und somit eine erhöhte Sensitivität zu erreichen, als es mit mikrokristallinen Metalloxidstrukturen möglich wäre <sup>[73]</sup>. Besteht ein

---

vergleichbares Größenverhältnis zwischen Partikelgröße und Raumladungszone, kommt es infolge der Verringerung der Partikelgröße zu einer Annäherung der Schottkybarrieren benachbarter Partikel. Die abnehmende Partikelgröße führt zu einer zunehmenden Überlappung der elektronenarmen Zonen und zu einem zunehmenden Einfluss der Oberflächenzustände auf die elektrischen Eigenschaften der oxidischen Schichtmaterialien infolge der steigenden Konzentration an strukturellen und elektronischen Defekten <sup>[73]</sup>.

Zusätzlich zum Einfluss der Partikelgröße besitzt auch die Mikrostruktur des sensorisch aktiven Oxids einen Einfluss auf die Sensorleistung. Die Filmdicke und dessen Porosität bestimmen ebenfalls die Sensitivität der Messung sowie die Sensorantwort <sup>[73,76]</sup>. Sauerstoff und Analytgase diffundieren durch den Festkörper. Der Konzentrationsverlauf durch den Festkörper ist dabei abhängig von dem Gleichgewicht zwischen der jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeit und der Oberflächenreaktion des jeweiligen Reaktanden. Dadurch kommt es zu einer Einstellung der Sensorantwortzeit und der Regenerierungszeit der sensorisch aktiven Schicht <sup>[73]</sup>. Eine schnelle Diffusion des Reaktanden in den Festkörper ist abhängig von der durchschnittlichen Porengröße und der Prozesstemperatur. Die maximale Sensitivität lässt sich unter Nutzung des gesamten Porensystems während der Diffusion erreichen. Hierfür ist eine möglichst dünne Oxidschicht bei möglichst hohem Anteil der Porosität anzustreben <sup>[73]</sup>. Eine weitere Möglichkeit zu Erhöhung des Verhältnisses von Diffusionsgeschwindigkeit zu Porengrößenverteilung stellt die Verwendung von eindimensionalen Nanostrukturen wie Röhren, Drähte oder Fasern dar <sup>[73]</sup>. Nanoskalige Materialien führen zu einer weiteren Komplexität des Sensoraufbaus. Neben der Größenskalierung müssen die Form der Kristallite, die Mikrostruktur im Material, eine mögliche Filmagglomeration, Phasenzusammensetzungen und Oberflächenstrukturierungen reproduzierbar dargestellt und kontrolliert werden. Untersuchungen an verschiedenen Materialien bestätigen, dass die Verwendung von nanostrukturierten Metalloxiden eine Optimierung der Sensitivität ermöglicht <sup>[73]</sup>.

Die Sensorleistung kann desweiteren auch durch Einbringen einer Dotierung in das Metalloxid optimiert werden. Früher wurden nur dotierte bzw. verunreinigte Ceroxidmaterialien eingesetzt. Der Einfluss extrinsischer Defekte wurde genutzt, um die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu optimieren <sup>[75]</sup>. Eine Dotierung wirkt sich positiv in Bezug auf die Sensitivität der sensorisch aktiven Schicht und eine gewünschte Selektivität bezüglich eines Analyten aus <sup>[73]</sup>. Dies liegt in der direkten Wechselwirkung von Oberflächendefekten mit der reaktiven Gasphase <sup>[67]</sup>. Zudem ist mit Hilfe einer Dotierung eine Senkung der Sensorantwortzeit und der Regeneration des Metalloxids möglich. Dies ist gleichbedeutend mit einer Senkung der Prozesstemperatur, was zur thermischen Stabilität des oxidischen Materials beiträgt <sup>[73,75]</sup>. Nach Suzuki et al. bestimmen in mit Gadoliniumionen dotiertem Ceroxid der Dotierungsgrad sowie die Kalzinierungstemperatur die Einstellung der Korngröße. Höhere Dotierungsgrade führen nachweislich zu kleineren Partikelgrößen und infolge der abnehmenden Aktivierungsenergie der Ionenleitung damit zu einem höheren Anteil ionischer Leitfähigkeit <sup>[78]</sup>. Die ionische Leitfähigkeit durchläuft ein Maximum im Bereich von Dotierungsgraden

---

zwischen 10 und 20 Molprozenten. Obwohl eine höhere Konzentration an Gadoliniumdotierung möglich wäre, tritt oberhalb dieses Bereiches eine Abnahme der Leitfähigkeit auf. Ein möglicher Grund hierfür liegt in Clusterbildung von Defekten. Desweiteren stellt die Ausbildung des Korngrenzenwiderstandes durch die Raumladungszone einen begrenzenden Faktor dar. Ebenfalls beschrieben wird eine Abnahme der Leitfähigkeit in Ceroxid für hohe Dotierungsgrade an Gadolinium infolge der Ausbildung von Nanodomänen <sup>[79]</sup>. Die Dotierung eines Metalloxids erfordert dabei die Kontrolle verschiedener zusätzlicher Parameter. Hierzu zählen der Dotierungsgrad, die Homogenität der Dotierung sowie die charakteristischen Werte der Größe und die Oxidationsstufe des Dotierungsmaterials <sup>[73]</sup>. Die Selektivität des sensorisch aktiven Metalloxids ist über die Kontrolle der Oberflächen- und Festkörperdotierung möglich. Zudem ist auch die Partikelform ein wichtiger Faktor, da sie dem Analytgas energetisch unterschiedliche Adsorptionsflächen in verschiedenen Kristallgitterflächen beschafft <sup>[73]</sup>. Die zunehmende Komplexität des zu untersuchenden Metalloxids und seiner sensorischen Aktivität erfordert erweiterte Untersuchungsmethoden, welche es ermöglichen, einzelne Prozessparameter zu messen und kontrollieren <sup>[73]</sup>.

Mit Gadolinium dotiertes Ceroxid stellt einen der meist untersuchtesten Sauerstoffionenleiter dar. Unter allen dotierten Ceroxidmaterialien weist es die vergleichsweise höchsten Werte erzielbarer Ionenleitfähigkeit unterhalb 800°C auf <sup>[79,80,81]</sup>. Daher ermöglicht es die Verwendung des polykristallinen dotierten Ceroxids als Elektrolyt in Feststoff-Brennstoffzellen für den mittleren Temperaturbereich von 600 bis 800°C <sup>[82]</sup>. Es bietet eine Alternative zu dem meist bei Temperaturen um 1000°C verwendeten Yttrium-stabilisierten Zirkoniumoxid, da es einen vergleichsweise geringeren Wert der Aktivierungsenergie für die Migration von Sauerstoffleerstellen aufweist <sup>[83]</sup>. Zudem ist über die Senkung der Betriebstemperatur eine Verlängerung der Lebensdauer des Elektrolytmaterials sowie eine größere Auswahl von Materialien für den Bau von Brennstoffzellen zu erzielen <sup>[84]</sup>. Beide Oxide weisen in reiner Form den kubischen Kalziumfluorit-Strukturtyp auf <sup>[85]</sup>.

---

## 4. Diskussion und Ergebnisse

---

Im folgenden Kapitel wird zunächst die grundlegende templatgesteuerte Synthese nanokristallinen Ceroxids in Form einer vorgegebenen 1D Struktur beschrieben und anhand der durchgeführten Materialcharakterisierung diskutiert. Nachfolgend soll anhand der drei Teilgebiete von heterogener Katalyse, Photokatalyse und Gassensorik das vielfältige Anwendungspotential nanostrukturierter Halbleitermaterialien auf Basis von Ceroxid vorgestellt werden.

### **4.1. Ergebnisse und Diskussion zur Synthese und Charakterisierung von nanostrukturiertem Ceroxid aus einer Templatsynthese (1D Materialien)**

Inhalt dieses Kapitels bildet die Darstellung des zugrundeliegenden Syntheseverfahrens zur Herstellung nanokristalliner Ceroxidhohlfasern mittels 1D Templatstrukturierung. Die diskutierten Untersuchungsergebnisse befassen sich mit dem Einfluss der verwendeten Templatstrukturen auf die damit erzielte Materialstrukturierung. Die Verwendung von Templaten als strukturgebende Hilfsstoffe bildet die Basis der in den darauffolgenden Teilkapiteln vorgestellten Versuchsergebnisse. Die zum Zweck eines optimierten Nanomaterials zusätzlich verwendeten Syntheseverfahren werden im entsprechenden Teilkapitel gesondert diskutiert. Eine besondere Rolle spielt die Verwendung elektrogesponnener Polymerfasern als Templatstruktur. Mit Hilfe dieser flexiblen Faserstruktur ist die Generierung von 1D Strukturen nanokristalliner Halbleitermaterialien über einen Sol-Gel Prozess möglich.

### **Templatgesteuerte Synthese von nanokristallinem Ceroxid**

Die hier dargestellten ceroxidbasierten Halbleitermaterialien wurden nach einer templatgesteuerten Synthese als 1D Materialien in Form mikrometerskaliger Röhren hergestellt. Elektrogesponnene Polymerfasern aus PMMA dienen dafür als flexible formgebende 1D-Templatstruktur. Die Anwendung des Elektrospleinverfahrens ermöglicht die Generierung von Endlosfasern als 1D Templatstruktur. Durch die Wahl der Prozessparameter sind Fasern von variabler Länge und Durchmesser herstellbar. Darüber hinaus erlaubt eine Veränderung der Prozessbedingungen auch eine Änderung der Faserform. Die hergestellten Fasern sind äußerst flexibel und können nachfolgend durch Kalzinierung restlos aus dem gewünschten Material entfernt werden. Nach Schüth entspricht dies der Verwendung eines Exotemplats. Ein Exotemplat dient der Formgebung in Form einer Gerüststruktur. Nach seiner Entfernung liegt der gebildete oxidische Festkörper als Gerüststruktur identischer Bauart vor. Abbildung 20 zeigt eine SEM-Aufnahme elektrogesponnener PMMA-Fasern. Diese werden, bedingt durch die Prozessbedingungen, in ungeordneter Form als dichtes Faserfließ auf einem vorgegebenen Substrat abgesponnen. Bei einer Prozessspannung von 26,8 kV liegt der Faserdurchmesser bei 1,3 µm. Der Elektrodenabstand beträgt 15 Zentimeter.



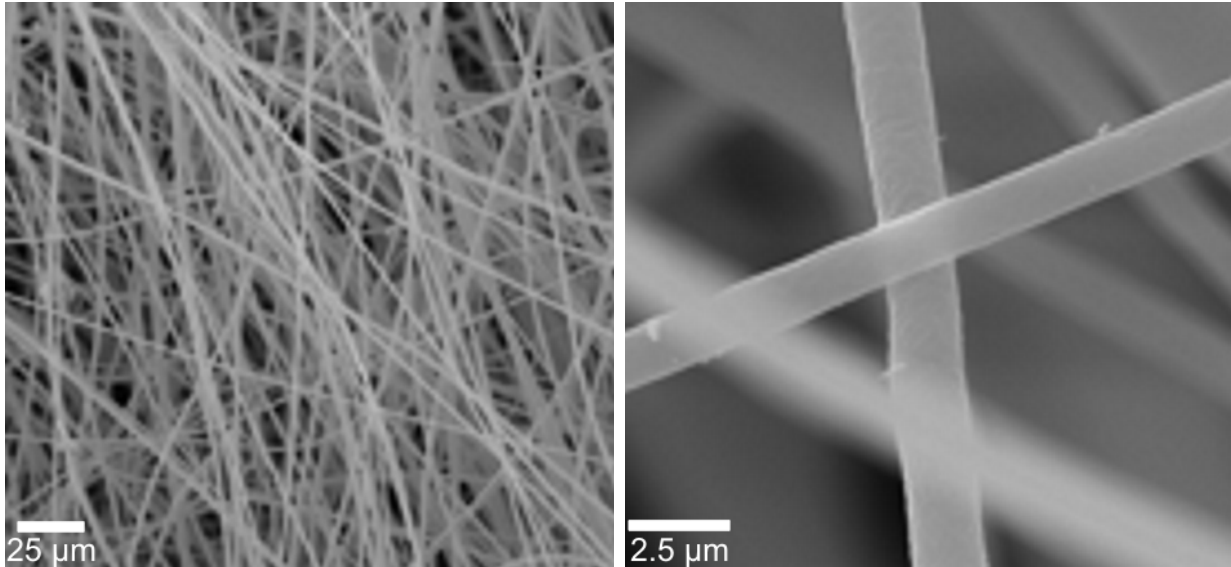


Abbildung 20: SEM-Aufnahme elektrogesponnener PMMA-Fasern. Die Fasern liegen nach dem Abspinnen aus der Polymerlösung in Form eines dichten ungeordneten Faserfließes vor. Der Faserdurchmesser beträgt bei einer Betriebsspannung von 26,8 kV und einem Elektrodenabstand von 15 cm 1,3 µm.

In einem separaten Syntheseschritt wird aus wässriger Lösung eine anorganische cerhaltige Sollösung hergestellt, auf 75°C erwärmt, mit einem Zusatz des Tensids Pluronic P123® (Poly (ethylenglykol)-block-poly (propylenglykol)-block- poly (ethylenglykol)) versetzt und mittels Sprüh-Beschichtung dünnsschichtig auf das Fasertemplat aufgebracht (Abbildung 21). Hierbei konnte durch die Verwendung des Detergents eine optimierte Benetzung der Templatoberfläche während des Beschichtungsverfahrens erzielt werden [86]. Nach dem anschließenden Sol-Gel Prozess (Trocknung des Kompositmaterials bei 80°C), erfolgte zunächst die Entfernung des Fasertemplats mit Hilfe einer Kaltplasmabehandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (20 Vol%). In diesem Verfahrensschritt wird ein Großteil des im Material vorhandenen Templats entfernt. Nachfolgend wird durch Kalzinierung bei 350°C das Oxid in reiner Form und als gewünschte 1D Struktur erhalten. Diese Verfahrensweise ermöglicht die Templatentfernung unter Verminderung des thermischen Stresses für die oxidische Textur. Dies bedeutet, dass die oxidische Faserstruktur nach dem Kalzinierungsprozess erhalten bleibt.

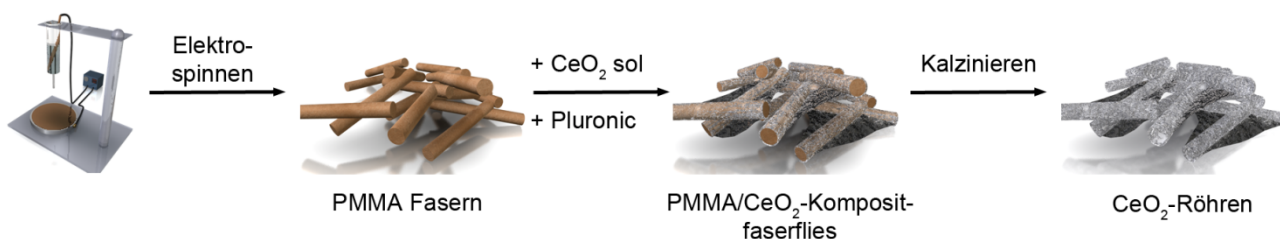


Abbildung 21: Schema des Templatverfahrens. Unter Verwendung des Tensids Pluronic P123® wird das zuvor elektrogesponnene Polymerfasertemplat mit einem anorganischen Sol benetzt. Anschließend erfolgt die Umsetzung des oxidischen Grünkörpers unter Entfernung des Polymertemplats. Dies erfolgt in zwei Schritten über einen Kaltplasmaprozess und anschließender Kalzinierung. Man erhält das Ceroxid in 1D-Strukturierung in Form eines Faserverbundes [86].



### Charakterisierung des aus Templatsynthese hergestellten nanokristallinen Ceroxids

Das nach dem Templatverfahren aus Abbildung 21 erhaltene oxidische Material liegt makroskopisch als Schichtstruktur vor. Die SEM-Aufnahme in Abbildung 22 zeigt die vorliegende 1D-Strukturierung des reinen Ceroxids nach der Kalzinierung. Der Faserdurchmesser nimmt aufgrund der thermischen Behandlung stark ab und beträgt  $1,3\ \mu\text{m}$ . Das zugehörige Beugungsbild zeigt die charakteristischen Beugungsringe der nanopartikulären Struktur. Die Vermessung der Beugungsringe ergibt eine gute Übereinstimmung mit der kubischen Fluoritstruktur der oxidischen Zusammensetzung  $\text{CeO}_2$  (JCPDS: 34-394) <sup>[87]</sup>.

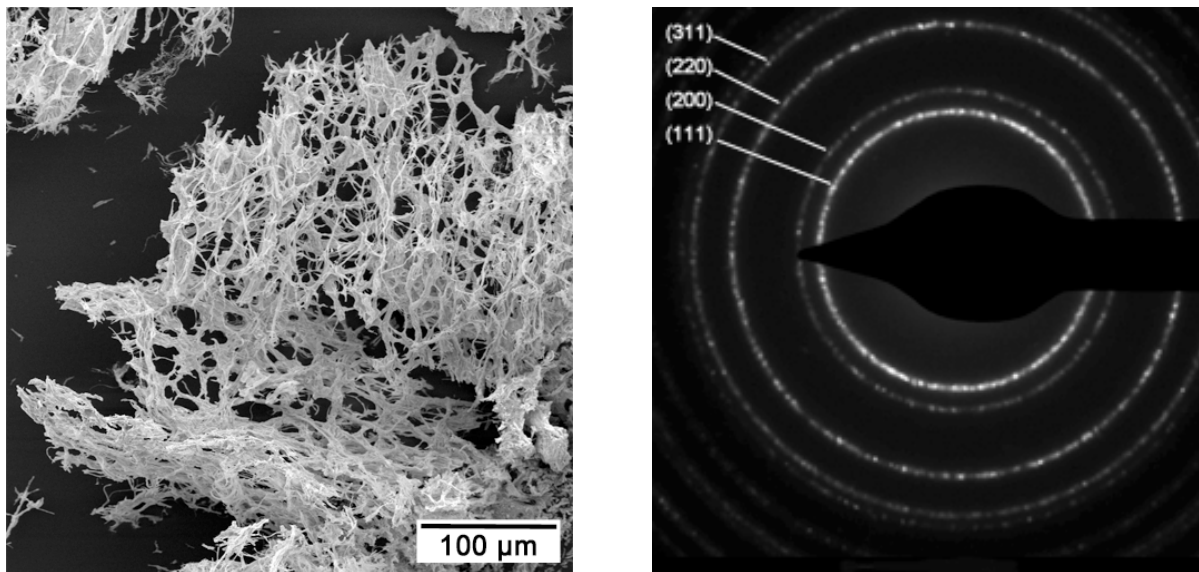


Abbildung 22: SEM-Aufnahme und das zugehörige SAED Beugungsbild des reinen kalzinierten Ceroxids,  $\text{CeO}_2$ , ( $350^\circ\text{C}$ ). Die SEM-Aufnahme zeigt die mit Hilfe der Verwendung eines Polymertemplats generierte faserartige Strukturierung. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung elektrogenespinnener PMMA-Fasern aus wässriger anorganischer Sollösung gewonnen und anschließend kalziniert ( $350^\circ\text{C}$ ).

Abbildung 23 zeigt die zugehörigen TEM-Aufnahmen des kalzinierten Ceroxids. Zur Untersuchung der Kristallinität des oxidischen Materials wurde das Oxid hierfür durch Ultraschallbehandlung in Ethanol dispergiert. Die 1D-Struktur des Ceroxids, welche zur Ausbildung einer Fließstruktur führt, wird aufgebrochen. Die vorliegenden oxidischen Partikel formen größere Aggregate aus. Wie in der rechten Aufnahme zu erkennen ist, liegt das Oxid nanokristallin vor. Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt nach Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen  $4,6\ \text{nm}$ . Das während der Synthese des Sols zugefügte Tensid Pluronic P123<sup>®</sup> dient der optimierten Benetzung der elektrogenespinnenen Polymerfasertemplate während der Templatsynthese. Pluronic P123<sup>®</sup> ist aus individuellen Blockeinheiten als Dreiblockcopolymer aufgebaut (Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Polyethylenglykol). Es bildet sphärische Mizellstrukturen in der wässrigen Lösung aus. Diese haften während der Benetzung der einzelnen Polymerfasern auf deren Oberfläche und führen zu einer Beschichtung der Templatstruktur. Anschließend erfolgt bei etwa  $70^\circ\text{C}$  die Umformung des Sols in seine Gelform und anschließend die Entfernung des Templats durch Kaltplasmabehandlung und anschließender Kalzinierung

bei 350°C. Betrachtet man die so erhaltene mikrometerskalige oxidische Schichtform in der linken Aufnahme von Abbildung 23, so liegt das Material in Form einer dünnen Schicht vor. Dies spricht für eine Stabilisierung des oxidischen Grünkörpers aufgrund des verwendeten Tensids während des Sprüh-Beschichtung Prozesses. Die erhaltenen Röhren sind nach der Kalzinierung durch einen dünnen Ceroxidfilm miteinander verbunden. Dieser Film stabilisiert das Netzwerk der oxidischen Mikrostruktur und führt makroskopisch zur Ausbildung einer Schichtstruktur des Ceroxids. Die linke TEM-Aufnahme in Abbildung 23 zeigt die Nanostrukturierung des Oxids.

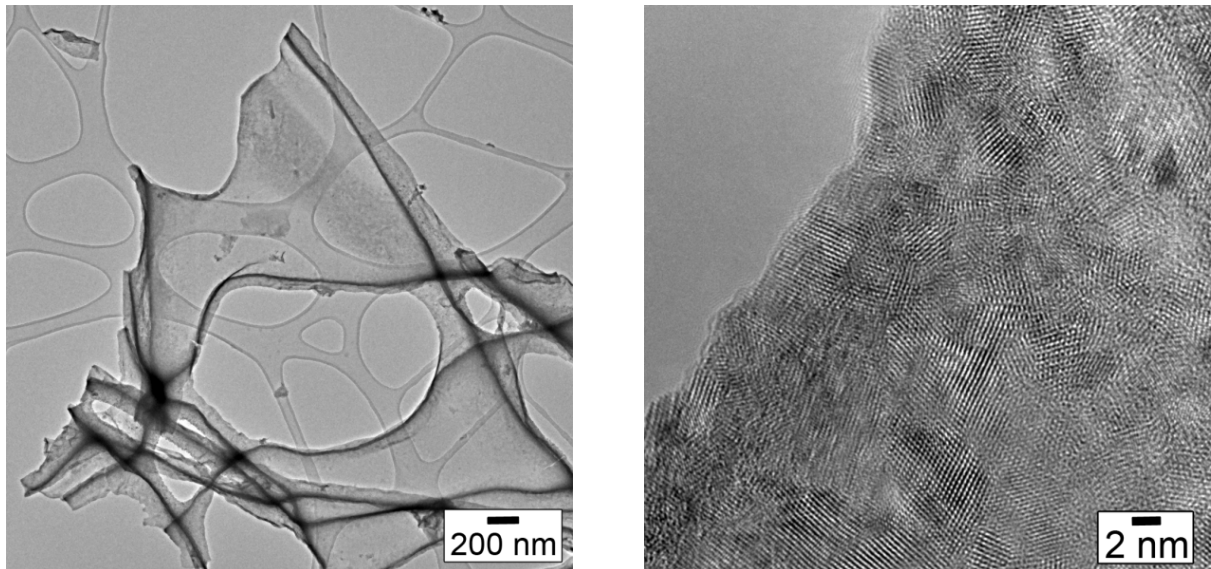


Abbildung 23: TEM-Aufnahmen von nanokristallinem Ceroxid. Die linke Aufnahme stellt die schichtförmige Oxidstruktur dar, welche im Bereich zwischen den Ceroxidröhren gebildet wird und diese dadurch stabilisiert. In der rechten Aufnahme ist die Nanostrukturierung dargestellt. Die Partikelgröße beträgt 4,6 nm.

Das Material weist die kubische Fluoritstruktur ( $\text{CeO}_2$ ) auf (Abbildung 24). Aufgrund der geringen Kristallitgröße liegen die charakteristischen Reflexe der kubischen Fluoritstruktur verbreitert vor (JCPDS: 34-0394) <sup>[88]</sup>. Die Auswertung der Kristallitgröße nach Debye-Scherrer ergibt einen Wert von 4,9 nm. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der zuvor diskutierten Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

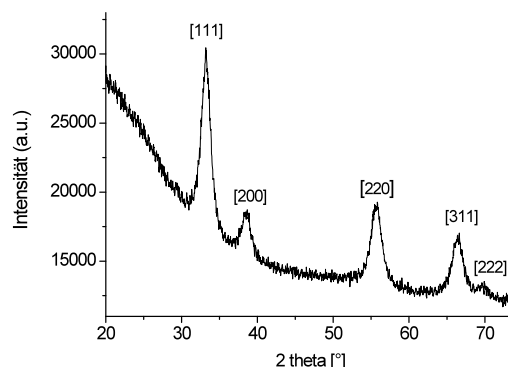


Abbildung 24: Röntgendiffraktogramm des Ceroxids nach Kalzinierung (350°C). Die Probe wurde über eine Templatsynthese, unter Verwendung elektrogessponnener PMMA-Fasern und einer cerhaltigen anorganischen Sollösung, in nanokristalliner Form synthetisiert.

Zur Ermittlung der Porosität und damit der inneren Oberfläche des nanostrukturierten Ceroxids, wurden BET-Messungen in Stickstoffadsorption durchgeführt. Hierzu wurde das Oxid zunächst ausgeheizt. Nachfolgend wurde das Absorptionsverhalten bei Zugabe von Stickstoff untersucht und der Wert der BET-Oberfläche bestimmt. Es ergibt sich ein im Falle des mittels Templatsynthese synthetisierten nanokristallinen Ceroxids ein Wert von  $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Zusätzlich wurde eine Ramanuntersuchung des nanokristallinen Ceroxids vorgenommen (Abbildung 25). Das Signal bei  $462 \text{ cm}^{-1}$  zeigt die charakteristische  $F_{2g}$  Mode des kubischen Fluorittyps  $\text{CeO}_2$ , Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (symmetrische Streckschwingung). Sie dient, ergänzend zu den durchgeführten XRD-Messungen, dem Nachweis der kubischen Ceroxidphase ( $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{O}_2$ ) [89],[90,91].

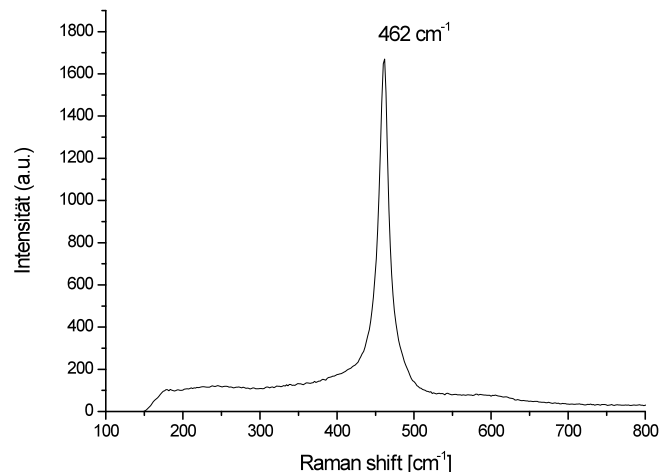


Abbildung 25: Raman-Spektrum des kalzinierten nanokristallinen Ceroxids,  $\text{CeO}_2$  ( $350^\circ\text{C}$ ). Das Oxid entstammt einer Templatsynthese, in welcher ein cerhaltiges anorganisches Sol mittels Sprüh-Beschichtung auf ein Polymerfasertemplat aufgebracht und anschließend nach thermischer Behandlung in reiner Form erhalten wird. Das charakteristische Ramansignal bei  $462 \text{ cm}^{-1}$  dient als Nachweis des kubischen Fluorittyps ( $\text{CeO}_2$ ).

Das XPS Spektrum des nanokristallinen Ceroxids (Abbildung 26) ermöglicht die Untersuchung des vorliegenden Oxidationszustands des Cerions ( $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ ) [92]. Die vorhandenen Multiplettsignale sind ein Hinweis auf die Komplexität der vorliegenden elektronischen Prozesse. Das Sauerstoff 2p Valenzband liegt im Grundzustand vollbesetzt vor, der Cer 4f Zustand ist lediglich mit einem Elektron besetzt, energetisch nahe des oberen Bereichs des Sauerstoff 2p Valenzbandes. Es liegt sowohl die  $4f^0$  Konfiguration, als auch der nach erfolgtem Ladungsübergang vorliegende Zustand  $4f^1(\text{L})$  vor; L steht für die Leerstelle im Sauerstoff 2p Valenzband. Mit zunehmendem Energieeintrag während der XPS-Messung wird ein Elektron aus dem 3d Niveau entfernt und das 4f Niveau aufgrund der Anziehungskraft (Kern-Loch Potential) energetisch abgesenkt. Daraus resultiert ein Ladungstransfer zwischen dem Sauerstoff 2p Orbital und dem Ce 4f Orbital. Dies bedingt das Vorliegen dreier Doubletts mit der Konfiguration  $3d 4f^0$ ,  $3d 4f^1(\text{L})$   $3d 4f^2(\text{L})^2$  [93].

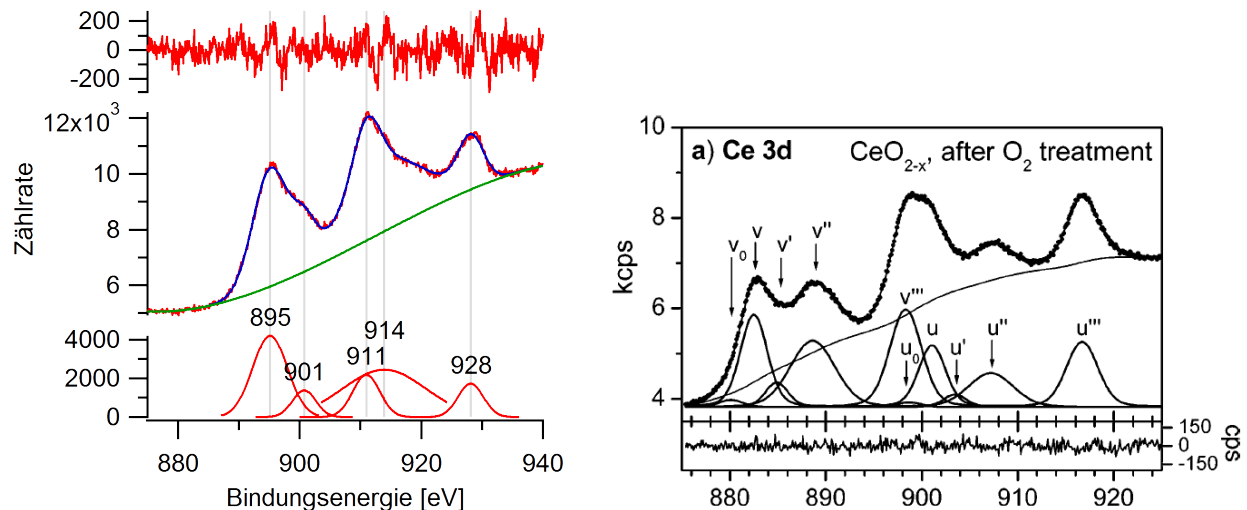


Abbildung 26: Röntgenphotoelektronenspektroskopie des kalzinierten Ceroxids,  $\text{CeO}_2$  (links: Ce 3d Emissionsspektrum; Kalzinierung der Probe bei  $350^\circ\text{C}$ ) sowie ein Literaturspektrum (rechts) [92]. An die experimentellen Daten (mitte) wurde unter Verwendung verschiedener Einzelkurven (unten) und einer Basislinie (mitte, grün) ein Kurvenverlauf angepasst. Die Güte der Anpassung zwischen Originaldaten (mitte, rot) und angepasstem Kurvenverlauf (mitte, blau) wird durch die Kurve der Fehlerdifferenz (oben) angegeben. Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Polymerfasertemplats aus cerhaltiger anorganischer Sollösung gewonnen.

Die vorhandenen Signale bei 895 eV und 911 eV weisen auf das Vorliegen eines starken Überschusses an  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  Zustand hin und werden den  $3d^{3/2}$  Niveaus ( $\text{Ce } 3d^9 4f^0 L^n$ ) zugeordnet. Das Signal bei 914 eV wird als *shake-up Satellit* bezeichnet und deutet auf einen Zweielektronenprozess während der Sekundärelektronenanregung in das oberhalb des Fermi-Niveaus gelegene Leitungsband hin. Generell ist das 3d Niveau aus zwei Serien von Signalen aufgebaut. Die geringe Ausbildung von Signalen des  $3d^{5/2}$  Übergangs spricht für einen sehr geringen Anteil an reduziert vorliegendem Cer ( $\text{Ce}^{\text{III}}$ ) [94]. Ein Vergleich mit der angegebenen Literatur weist eine Signalverschiebung auf. Die Signalverschiebung resultiert aus der elektrostatischen Aufladung der untersuchten Probe während der aufgenommenen Messung. Dies resultiert in einer konstanten Verschiebung aller Signallagen innerhalb des aufgenommenen Spektralbereichs [95].

Abbildung 27 zeigt das XPS O 1s Spektrum. Das Hauptsignal weist mit 546 eV einen hohen Wert der Bindungsenergie auf und wird der Anwesenheit von  $\text{O}^{2-}$  Ionen zugeschrieben. Zu höheren Werten hin ist eine Schulter des Hauptsignals bei 548 eV zu erkennen; dieses schwache Signal ist schwer zu bestimmen und liegt in charakteristisch verbreiteter Form vor. Dieses zusätzliche Signal kann der Anwesenheit von physi- bzw. chemisorbierten Sauerstoffspezies ( $\text{O}^{\delta-}$  Ionen) zugeordnet werden. Meist sind dies sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies, wie OH- oder  $\text{CO}_3$ -Gruppen [92, 96]. Die Verschiebung der Signallage ist durch die elektrostatische Aufladung der untersuchten Probe bedingt. Die Verschiebung weist einen Betrag von 17 eV auf. Dieser Betrag der Verschiebung wird ebenfalls für das als Referenz verwendete Kohlenstoff C1s Signal beobachtet. Dies dient als Referenzsignal für die Verschiebung der Signallage aufgrund der elektrostatischen Aufladung [95].

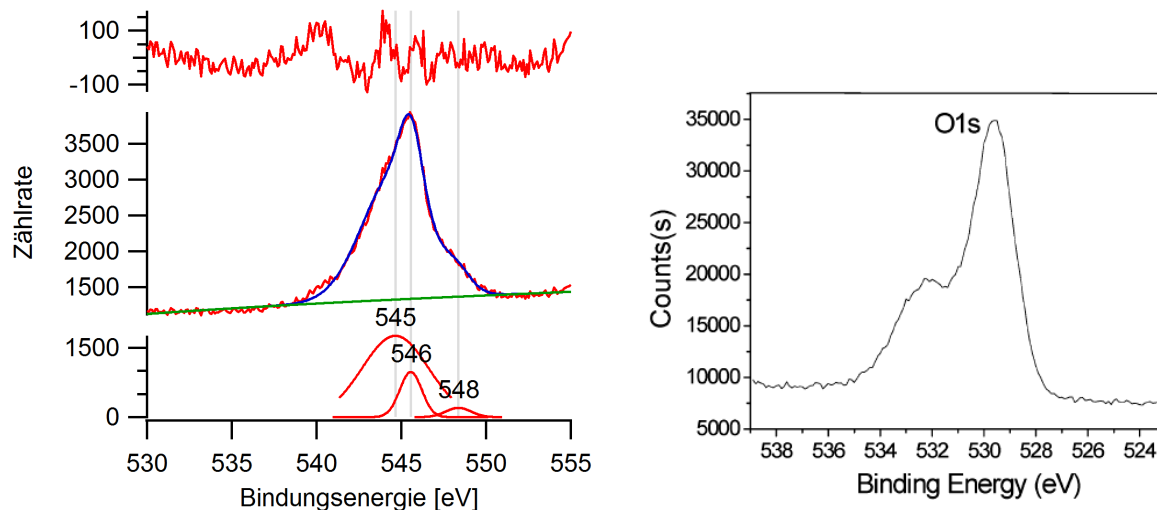


Abbildung 27: XPS O 1s Emissionsspektren von Ceroxid. Links: XPS-Emissionsspektrum des synthetisierten Ceroxids. Der hohe Wert des Hauptpeaks bei 546 eV wird  $O^{2-}$  Ionen zugeordnet, während die zu höheren Werten verschobene Schulter bei 548 eV einem möglichen Anteil von Sauerstoffionen verschiedener Ladungszustände auf der Oberfläche ( $O^{\delta-}$  Ionen) oder der Anwesenheit von  $OH^-$  oder Carbonatgruppen auf der Oxidoberfläche zugeschrieben werden kann <sup>[92]</sup>. Rechts: Vergleichsspektrum von nanokristallinem Ceroxid <sup>[97]</sup>

#### 4.2. Untersuchungen zum photokatalytischen Abbau von Methylenblau an nanokristallinem Ceroxid

Im Folgenden soll anhand des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau (MB) die photokatalytische Aktivität von reinem sowie dotiertem nanokristallinem Ceroxid diskutiert werden. Die oxidischen Materialien entstammen einer Templatsynthese. Der Abbau von Methylenblau stellt eine unter der DIN-52980 bekannte Modellreaktion zum Abbau organischer Substanzen in Abwässern dar. Hierbei dienen nanokristalline Oxide als photoaktiver Katalysator. Nanokristallines Ceroxid ermöglicht aufgrund der geringen Bandlücke von 2,7 eV Anwendung im Bereich des visuellen Spektralbereiches <sup>[98]</sup>.

Nach einer Vorschrift von Chaudhary et al. <sup>[10]</sup> wurde die photokatalytische Aktivität des reinen Ceroxids sowie der dotierten ceroxidbasierten 1D Materialien am Abbau des Farbstoffs Methylenblau (MB) untersucht. Um während der Bestrahlung eine gleichbleibende Bestrahlungsintensität zu gewährleisten, wurde die wässrige Suspension aus Farbstoff und Katalysator mit einer kommerziell erhältlichen Tageslichtlampe belichtet (Abbildung 28). Die gleichbleibende Strahlungsintensität gewährleistet eine konstante Lichtquantenausbeute und somit die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messergebnisse.



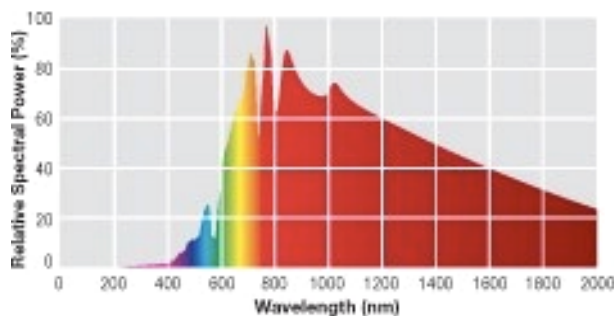


Abbildung 28: Emissionsspektrum der Tageslichtlampe (Fa. Exo Terra®, Modell Repti Glow). Die Lampe wurde zur Untersuchungen des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau an Ceroxid verwendet.

### Aufbau der Messung zur Photokatalyse

Es wird zunächst eine 20  $\mu\text{M}$  Methylenblaulösung nach Literaturangabe hergestellt und eine kleine Menge in ein Quarzreagenzglas überführt. Der Katalysator wird anschließend zugefügt und die Suspension mit Beginn der Belichtung stark gerührt. In regelmäßigen Zeitabschnitten wird kurzzeitig ein geringes Probenvolumen zur Aufnahme eines Absorptionsspektrum entnommen und anschließend wieder der Messlösung hinzugefügt. Abbildung 29 zeigt die charakteristische Kurvenform der gemessenen Absorbanz in Abhängigkeit von der absorbierten Wellenlänge für den Farbstoff Methylenblau. Das konjugierte System des Farbstoffmoleküls führt zu einer Absorption im längerwelligen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes (etwa 520 bis 720 nm). Die dabei stattfindenden  $\pi$ -zu- $\pi^*$ -Übergänge erfolgen bei ungesättigten organischen Molekülen durch Einstrahlung von längerwelligem UV-Licht. Damit können Informationen zur absorbierten Wellenlänge des Moleküls, dessen Struktur sowie seiner Farbe erhalten werden. Die Lichtabsorption erfolgt mit zunehmendem Konjugationsgrad der Doppelbindungen im längerwelligen Bereich des sichtbaren Lichtspektrums <sup>[99]</sup>. Für den Vergleich der photokatalytischen Aktivität verschiedener Katalysatoren wird im Folgenden jeweils die zeitliche Abnahme des Kurvenmaximums der Absorption für Methylenblau bei 666 nm aufgetragen. Die Betrachtung der zeitlichen Abnahme des Maximums während der Belichtung dient als Nachweis der katalytischen Aktivität verschiedener Photokatalysatoren.

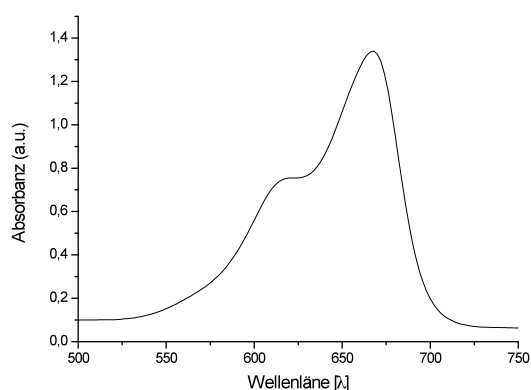


Abbildung 29: UV-Vis Messung des charakteristischen Verlaufs der Absorbanz für Methylenblau (MB) in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der absorbierten Wellenlänge. Das gemessene Maximum der Absorbanz liegt für MB bei 666 nm.

Abbildung 30 zeigt eine Vergleichsmessung zum photokatalytischen Abbau von MB bei Belichtung mit natürlichem Sonnenlicht bzw. unter Verwendung der Tageslichtlampe. Der vermessene Katalysator ist eine Probe mit einem Dotierungsanteil von einem Molprozent Nickelionen in nanokristallinem Ceroxid. Die einzelnen Messpunkte entsprechen dem Maximalwert der Absorbanz von Methylenblau bei 666 nm zu verschiedenen Zeitpunkten der Belichtung. Die Blindmessung erfolgt unter Belichtung der Farbstofflösung sowie in Abwesenheit eines Katalysators und dient der Ermittlung der Autokatalyserate.

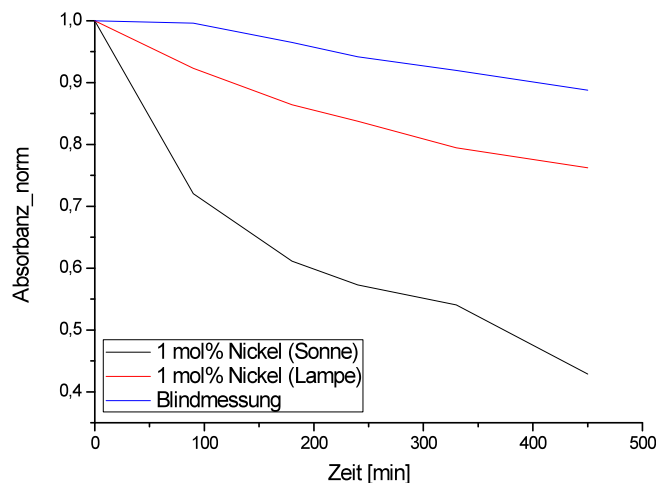


Abbildung 30: Vergleichsmessung zum photokatalytischen Abbau von Methylenblau an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen) in wässriger Lösung unter Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht (schwarze Linie) bzw. mit einer Tageslichtlampe (rote Linie) gegen eine Messung ohne Katalysator (blaue Linie). Die Absorbanzmessungen wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Belichtung vorgenommen und anschließend die jeweiligen Werte des Maximums der Absorbanzkurve von MB aufgetragen.

Der Abbau des Farbstoffs ist gleichbedeutend mit der Abnahme der Absorbanz des Farbstoffs bei zunehmender Zersetzung. Dies lässt je nach beobachteter Steigung der zeitlichen Absorbanzabnahme eine Aussage bezüglich der Katalysatoraktivität zu. Deutlich zu erkennen ist die vergleichsweise langsamere zeitliche Abnahme der Absorbanz im Falle der Belichtung mit der Tageslichtlampe. Dies ist mit dem großen Unterschied in der Lichtintensität von natürlichem Tageslicht zu dem der Tageslichtlampe zu erklären. Die folgenden photokatalytischen Vergleichsmessungen an verschiedenen ceroxidbasierten Photokatalysatoren wurden unter Verwendung der Tageslichtlampe bei gleichem apparativen Aufbau durchgeführt, um eine gleichbleibende Lichtintensität zu gewährleisten. Dadurch soll eine Vergleichbarkeit der erzielten Resultate erzielt werden.

### Photokatalytische Vergleichsstudien an übergangsmetalldotiertem nanokristallinem Ceroxid

Um die relative photokatalytische Aktivität ceroxidbasierter Halbleitermaterialien zu vergleichen, wurden ausgehend vom reinen Oxid auch cerbasierte Halbleitermaterialien unter Einbau verschiedene Dotierungselemente der Übergangsmetallgruppe sowie der Seltenerdmetalle mit unterschiedlichen Dotierungsgraden synthetisiert. Ziel ist die optimierte Steuerung der photokatalytischen Aktivität durch den Einbau von Kationen in das Wirtsgitter des Ceroxids.



Die folgende Abbildung 31 zeigt die nach Durchführung der Messreihen mit verschiedenen Übergangsmetallen (ÜM) erhaltenen Daten zur photokatalytischen Aktivität. Dabei stellen die Graphen die zeitliche Abnahme des Maximums der Absorbanz von Methylenblau bei 666 nm dar. Die erhaltenen Messwerte wurden normiert, um einen Vergleich der einzelnen Messungen zu ermöglichen. Um den Einfluss einer möglichen Autokatalyse auszuschließen, wurde neben der Messung der Katalysatoren auch eine Blindmessung der Farblösung durchgeführt. Diese stellt die durch Autokatalyse bedingte Abnahme der Absorbanz dar.

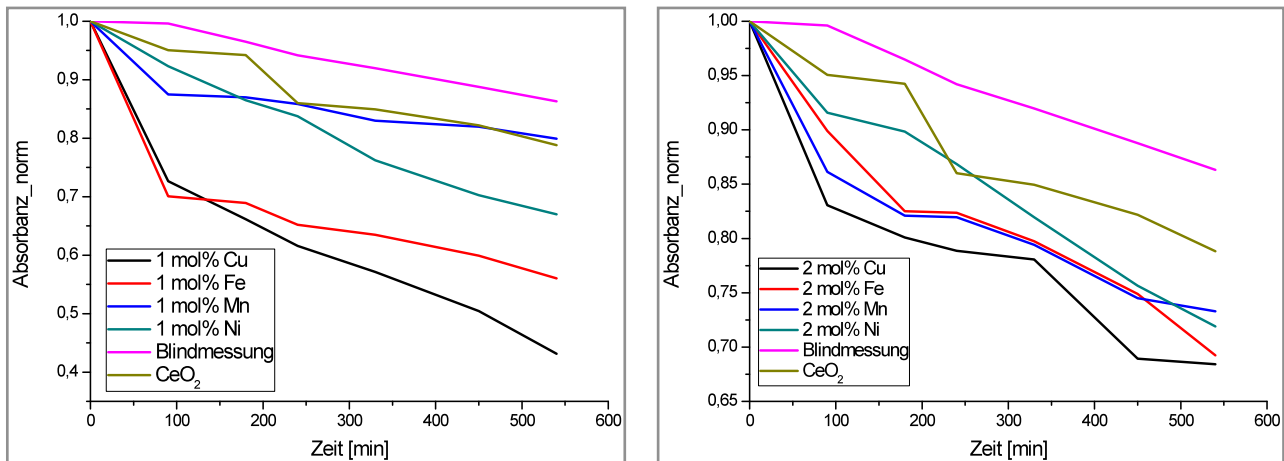


Abbildung 31: UV-Vis-Messungen zum Abbau von Methylenblau (MB) an übergangsmetalldotiertem Ceroxid in wässriger Lösung. Es werden Messreihen von einem Molprozent (links) bzw. zwei Molprozent (rechts) an Übergangsmetalldotierung betrachtet. Die Abnahme des Absorbanzmaximums von MB bei 666 nm wurde zu verschiedenen Zeitpunkten der Belichtung betrachtet und dann diese Maximawerte gegen die Belichtungsdauer aufgetragen.

Ein Vergleich der Messreihen für einen Dotierungsgrad von einem bzw. zwei Molprozent an Übergangsmetalldotierung belegt das Vorliegen einer identischen elementspezifischen Abfolge in der Aktivität der Photokatalysatoren. Aufgetragen ist die zeitliche Abnahme des Absorbanzmaximums von Methylenblau bei 666 nm. Im ersten Messgraphen der Dotierungsgrades von einem Molprozent ÜM folgt die Aktivität der folgenden Reihe (normierter Werte): Blindmessung (0,9) < Mn (0,85) << Ni (0,7) << Fe (0,6) << Cu (0,41).

Für einen Dotierungsgrad von zwei Molprozent Übergangsmetalldotierung ist die relative katalytische Aktivität der untersuchten Katalysatoren vergleichsweise schwächer. Dies zeigt sich in einer schwächeren zeitlichen Abnahme der Absorbanz verglichen mit den obigen Ergebnissen zu einprozentigen Dotierungen mit verschiedenen Übergangsmetallionen. Die Reihenfolge der katalytischen Aktivität nach Dotierungselement verläuft in identischer Reihenfolge wie zuvor im Falle des Dotierungsgrades von einem Molprozent. Die beobachtete katalytische Aktivität ist wiederum aufgetragen als zeitliche Abnahme der Absorbanzmaximawerte. Es ergibt sich die folgende Abfolge der katalytischen Aktivität nach Dotierungselementen: Blindmessung (0,9) << Mn (0,75) < Ni (0,725) < Fe (0,7) < Cu (0,65).

Eine Dotierung von Ceroxid ermöglicht es, die photokatalytische Aktivität zu optimieren <sup>[10]</sup>. Die beobachtete Abnahme der Aktivität mit zunehmender Dotierungsrate wurde bereits in der Literatur diskutiert. Die katalytische Aktivität bei einmolaren Dotierungsgraden verschiedener Dotierungselemente ist demnach ein Effekt der Porosität, der abnehmenden Bandlücke und potentiell auch der Anwesenheit einer erhöhten Konzentration an Defekten bzw. Sauerstoffleerstellen im Festkörper <sup>[10]</sup>. Eine Erhöhung des Dotierungsgrades führt nach Chaudhary et al. demnach nicht zwangsläufig zu einer Steigerung der zu erzielenden photokatalytischen Aktivität <sup>[10]</sup>. Demnach ist die beobachtete Abnahme der katalytischen Aktivität mit steigendem Dotierungsanteil verbunden mit einer Zunahme der Bandlücke sowie einer Abnahme des Konzentrationsverhältnisses von Sauerstoffleerstellen zu  $\text{Ce}^{4+}$ -Ionen <sup>[10]</sup>.

### Strukturelle Untersuchung von mit Nickelionen dotiertem nanokristallinen Ceroxid

Zur Präparation von SE- und ÜM-dotierter Materialien wird der entsprechende molare Anteil an Dotierungsmaterial in Form eines Metallsalzes während der Synthese des wässrigen cerhaltigen Sols zugefügt. Die nachfolgenden Syntheseschritte zur Bildung des Oxids sind identisch der in Abschnitt 4.0 dargestellten templatgesteuerten Synthese. Abbildung 32 zeigt die zugehörige SEM- und TEM-Aufnahme des mit einem Molprozent Nickelionen dotierten Ceroxids. Die mikroskalige 1D-Struktur des verwendeten Polymertemplats ist auch im dotierten Material zu erkennen. Das Material ist durchgehend nanokristallin. Die ermittelte Kristallitgröße beträgt nach Auswertung der elektronenmikroskopischen Daten der durchgeführten TEM-Untersuchungen 5,6 nm.

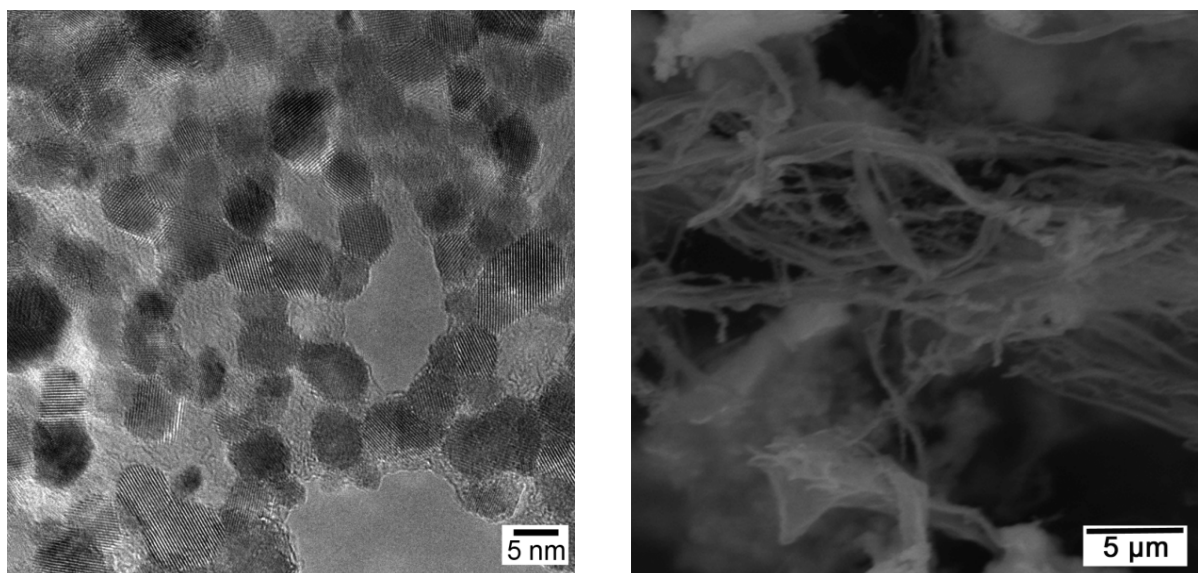


Abbildung 32: SEM- und TEM-Aufnahme des kalzinierten dotierten Ceroxids (ein Molprozent Nickelionen). Das keramische Material wurde durch eine templatgesteuerte Synthese aus einem anorganischen Sol hergestellt und danach kalziniert (350°C). Die TEM-Aufnahme (links) zeigt die im Oxid vorliegende Nanostrukturierung (Kristallitgröße: 5,6 nm). Die SEM-Aufnahme (rechts) zeigt die aufgrund der Verwendung einer Templatsynthese im Material generierte 1D-Strukturierung.

Abbildung 33 zeigt nachfolgend das zugehörige Röntgendiffraktogramm des dotierten Ceroxids mit einem molaren Anteil von einem Prozent Nickelionen. Die Auswertung nach Debye-Scherrer ergibt eine Kristallitgröße von 6,8 nm.

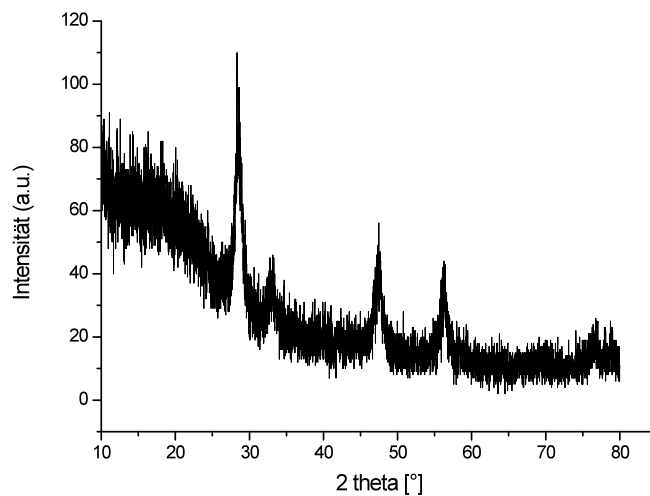


Abbildung 33: Röntgendiffraktogramm des mit einem Molprozent Nickelionen dotierten Ceroxids. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Beschichtung eines elektrogesponnenen Polymerfasertemplats mit einer anorganischen cerhaltigen Sollösung gewonnen und bei 350°C kalziniert.

Raman-Untersuchungen des mit einem Molprozent Nickelionen dotierten Ceroxids wurden durchgeführt, um Informationen über das Ce-O-Bindungsverhältnis sowie den Einfluss der eingebrachten Dotierung des Oxids durch Nickelionen zu erhalten<sup>[91]</sup>. Sie bestätigen das Vorliegen des Ceroxids im kubischen Fluorittyp (Abbildung 34). Die Ramanbande bei 447  $\text{cm}^{-1}$  stellt die ramanaktive Bande der  $F_{2g}$  Mode (dreifach entartetes Phonon) dar<sup>[90]</sup>. Im Vergleich mit der zugehörigen Bande des reinen Ceroxids bei 462  $\text{cm}^{-1}$ , ist die vorliegende Ramanbande des mit Nickelionen dotierten Oxids bei 447  $\text{cm}^{-1}$  zu geringeren Frequenzen hin verschoben. Dies ist mit einer Aufweitung der Ce-O-Bindungslänge zu erklären, die aus einer Gitterverzerrung resultiert. Zwei gegenläufige Effekte führen zu einer relativen Verschiebung der Bandenlage, verglichen mit der Bandenlage für das reine Ceroxid; zum einen führt der Einbau von Nickelionen in das Wirtsgitter zur Bildung eines Mischoxids und somit durch Einbringung der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen zu einer Kontraktion der Elementarzelle, was zu einer Bandenverschiebung zu höheren Frequenzwerten führt. Zum anderen wird gegenläufig mit abnehmender Kristallitgröße im Material eine Abnahme der Frequenzwerte erzielt. Dieser Effekt dominiert im vorliegenden Material und dient als Indikator für Veränderungen innerhalb der Elementarzelle und der damit verbundenen Änderung von Zellparametern<sup>[91]</sup>. Eine äußerst geringe Gitterverzerrung des Fluorittyps ist im Falle eines Dotierungsgrades von 10 mol% Nickelionen in der Literatur beschrieben ( $\text{Ni}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_x$ ); Ceroxid liegt dann als verzerrte flächenzentrierte kubische Struktur vor, was eine Verzerrung des Gitters bedingt und zu einem Anstieg der Konzentration an Sauerstoffvakanzten führt. Das Material weist eine optimierte Sauerstoffspeicherkapazität auf<sup>[91]</sup>. Eine zusätzliche Bande bei 550  $\text{cm}^{-1}$  weist auf den Austausch von  $\text{Ce}^{4+}$  gegen  $\text{Ni}^{2+}$  Ionen im Material und die dadurch hervorgerufene Leerstellenkonzentration an Sauerstoff (durch den Einbau der extrinsischen Defekte) hin<sup>[100]</sup>.

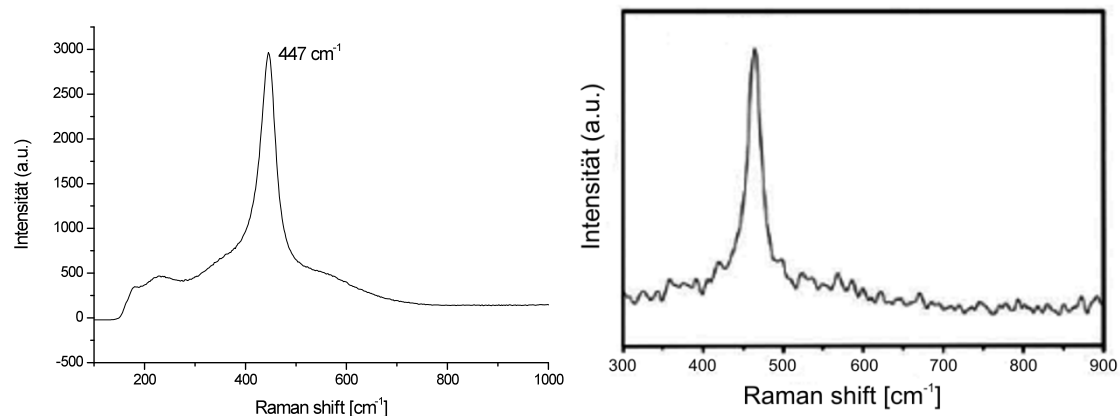


Abbildung 34: Ramanuntersuchungen an mit Nickelionen dotiertem Ceroxid; oben: Ramanspektrum von dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen). Das Oxid wurde in nanokristalliner Form zuvor durch eine templatgesteuerte Synthese und nachfolgender Kalzinierung (350°C) erhalten; unten: Vergleichsspektrum von  $\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$  <sup>[101]</sup>.

Nachfolgend sind die XPS Ce 3d sowie O1s Emissionsspektren zu dotiertem Ceroxid mit einer Dotierungsrate von einem, zwei sowie drei Molprozent Nickelionen dargestellt. Das Ce 3d XPS Spektrum enthält, bedingt durch die Anzahl vorhandener 4f Energieniveaus, mehrere Banden. Der größte Unterschied im Ce 3d XPS Spektrum von Ce(IV) und Ce(III) besteht darin, dass das Ce 3d XPS Spektrum für Ce(IV)oxid aus drei Paaren von Spinorbital Dubletts besteht, das von Ce(III) oxid lediglich aus zwei Paaren von Dubletts. Höhere Anteile von Ce(III)oxid im Komposit stellen einen der Hauptfaktoren zur Steuerung der Sauerstoffspeicherkapazität (OSC) dar. Die vorhandenen Signale bei 895 eV sowie 911 eV weisen, wie im Falle des mit einem Molprozent Nickelionen dotierten Ceroxids auf eine hohe Konzentration an Cer(IV) und damit das Vorliegen des kubischen Ceroxids ( $\text{CeO}_2$ ) hin <sup>[91]</sup>. Jedoch weist das Ce 3d Emissionsspektrum im Gegensatz zu denen der höheren Dotierungsgrade eine Verschiebung der Signallage zu höheren Werten um einen Betrag von 13 eV auf. Die Verschiebung der Signale wird durch elektrostatische Aufladung der untersuchten Probe während der Messung verursacht <sup>[95]</sup>.

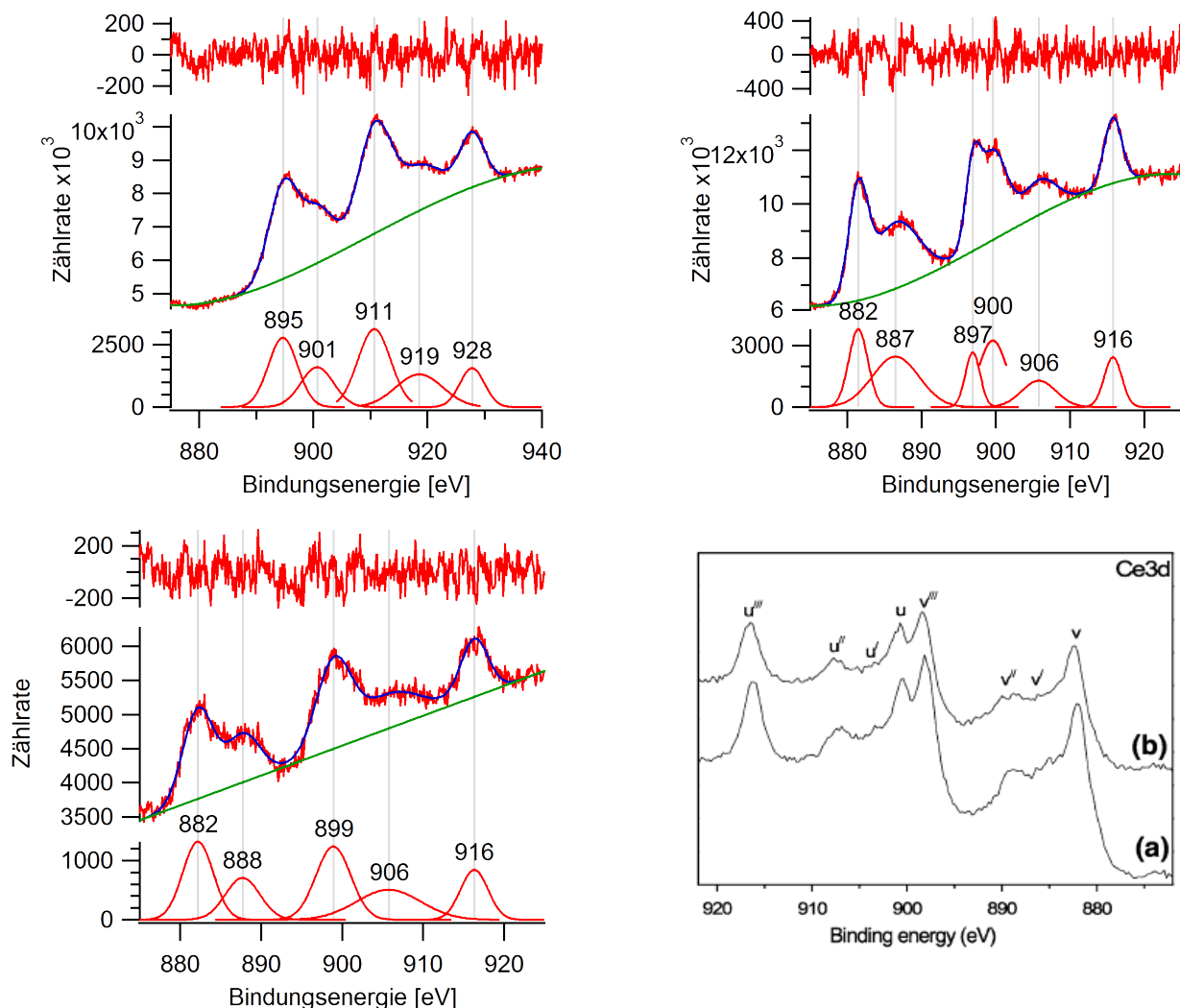


Abbildung 35: XPS Ce3d Spektren des mit Nickelionen dotierten Ceroxids, (von links nach rechts: 1; 2; 3 Molprozent Nickel dotierung). Zusätzlich ist ein Ce 3d Vergleichsspektrum angegeben (a)  $\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$ ; b)  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$  <sup>[101]</sup>. Das Oxid wurde jeweils nach einer templatgesteuerten Synthese aus anorganischem Sol an einem elektrogrospannenen Fasertemplat synthetisiert und nach Kalzinierung (350°C) in reiner Form erhalten.

Das O1s Emissionsspektrum weist für Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Nickelionen bei einer Bindungsenergie von 546 eV ein Hauptsignal auf. Dieses stammt von  $\text{O}^{2-}$  Ionen des Kristallgitters. Das Signal weist aufgrund der elektrostatischen Aufladung der Probe eine Verschiebung um 18 eV auf. Die als Nachweis verwendete relative Signallage des zugehörigen C1s Signals weist ebenfalls eine Verschiebung um den Betrag von 18 eV auf. Im Falle höherer Dotierungsgrade von zwei bzw. drei Molprozent Nickelionen liegt das Hauptsignal bei 528 eV bzw. 530 eV vor. Zusätzlich tritt in allen untersuchten O1s Emissionsspektren ein zweites, schwächeres Signal auf. Dessen Signallage weist bei einem Wert oberhalb dem des Hauptsignals auf das Vorliegen adsorbierter sauerstoffhaltiger Oberflächenspezies, wie beispielsweise Hydroxyl- sowie Carbonatgruppen, hin <sup>[96]</sup>. Liegt das Signal energetisch niedriger als das Hauptsignal, wird es, wie im Falle des Hauptsignals, dem Gittersauerstoff des Oxids ( $\text{O}^{2-}$ ) zugeordnet. Die Ionenladung im Oxid wird stark von der jeweiligen lokalen Umgebung beeinflusst. Die Richtung der Signalverschiebung ist durch die Art des Dotierungsions bestimmt;  $\text{Ni}^{2+}$  Ionen

bilden demnach mit Cer Ce–O–Ni Bindungen aus. Dotierung mit  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen führt zu einer Verschiebung der Elektronendichte hin zum Sauerstoffion. Daraus ergibt sich eine Verschiebung der Bande für das dotierte Ceroxid. Die Ce-O Wechselwirkung führt zu einer Schwächung der Bindung und es kommt folglich zu einer erhöhten Aktivität in der Sauerstoffspeicherung bzw. -freisetzung <sup>[91]</sup>. Die Dotierung des Ceroxids mit Nickelionen führen so zu einer Verschiebung der Elektronendichte zum Cer hin <sup>[91]</sup>.

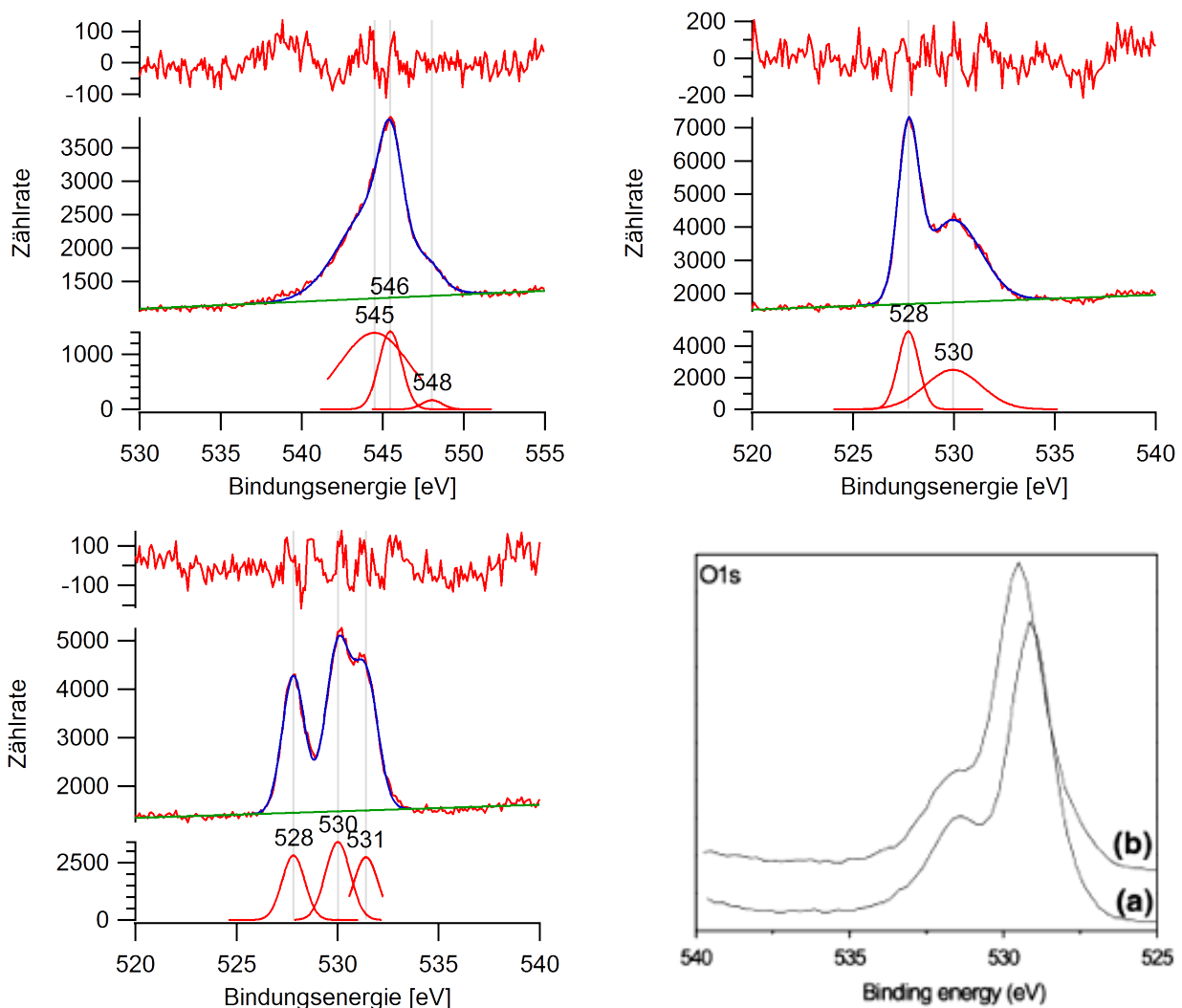


Abbildung 36: XPS O1s Emissionsspektren von nanokristallinem dotierten Ceroxid (von links nach rechts: 1; 2; 3 Molprozent Nickeldotierung) sowie Vergleichsspektren (a)  $\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$ ; b)  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$  <sup>[101,102]</sup>. Die ceroxidbasierten Materialien wurden nach einer templatgesteuerten Synthese aus anorganischem Sol mittels eines elektrogenesponnenen Fasertemplats hergestellt und bei 350°C kalziniert.

### Photokatalytische Studien an SE-dotiertem nanokristallinen Ceroxid

In einer Vergleichsmessreihe zu seltenerdmetalldotiertem Ceroxid wurde, wie zuvor bereits für übergangsmetalldotiertes Ceroxid vorgestellt, die katalytische Aktivität anhand der Modellreaktion des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau (MB) untersucht. Die erhaltenen Werte zeigen die Auftragung normierter Werte der katalytischen Aktivität als zeitliche Abnahme der Absorbanzmaximawerte bei 666 nm für Methylenblau. Abbildung



37 zeigt die für verschiedene Seltenerdmetalle (SE) erhaltenen Messdaten bei einem Dotierungsgrad von einem bzw. zwei Molprozent an Dotierungselement.

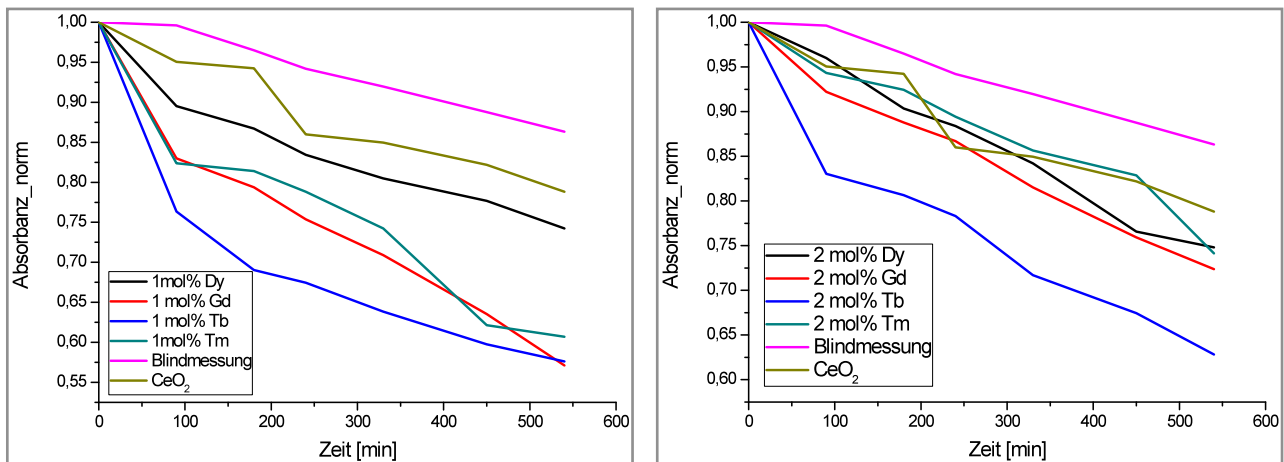


Abbildung 37: Untersuchung der photokatalytischen Aktivität verschiedener seltenerddotierter Ceroxidproben für einen Dotierungsgrad von einem (links) bzw. zwei Molprozent an Seltenerdmetall am Beispiel des photochemischen Abbaus von Metylenblau in wässriger Lösung. Die photokatalytische Aktivität ist als zeitliche Abnahme des Absorbanzmaxima (bei 666 nm) von Metylenblau aufgetragen.

Vergleicht man die erhaltenen Messreihen beider Dotierungsgrade bezüglich der Abfolge der dotierungselementspezifischen Aktivität, so ergibt sich für beide seltenerdmetallspezifischer Reihen unabhängig vom Dotierungsgrad die folgende Abstufung: Dy < Tm < Gd < Tb. Es bestehen zwischen den zwei Messreihen jedoch Unterschiede im absoluten Verhältnis der normierten Absorbanzwerte. Im Falle der einmolaren Dotierungsrate weisen die verschiedenen Dotierungselemente eine vergleichsweise höhere Aktivität auf, was zu einer höheren Abbaurrate an Farbstoff und damit zu niedrigeren Endwerten der Absorbanz führt. Dies betrifft insbesondere die Dotierungselemente Gadolinium und Thulium; bei einer Dotierungsrate von einem Molprozent weist Gadolinium nach neun Stunden Belichtung einen Wert von 0,58 auf, im Falle der zweimolaren Dotierung jedoch nur von minimal 0,72. Thulium erreicht bei einmolarer Dotierungsrate nach neun Stunden Belichtungsdauer einen Absorbanzwert von 0,58, bei zweimolarer Dotierung einen Wert von 0,63. Die Abnahme der katalytischen Aktivität mit zunehmenden Dotierungsgrad ist in einer Zunahme der Bandlücke zu vermuten. Ein weiterer Grund könnte ein Unterschied in der Konzentration an Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter sein.

Am Beispiel des Dotierungselements Gadolinium soll im folgenden Teilabschnitt eine umfassende Diskussion der Materialeigenschaften erfolgen. Betrachtet werden verschiedene Dotierungsraten des Elements und die damit verbundenen kristallinen Eigenschaften. Insbesondere die Rolle der Kristallinität auf die erzielte photokatalytische Aktivität soll diskutiert und die Verteilung des Gadoliniums in der Wirtsgitterstruktur näher untersucht werden.



Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen der photokatalytischen Aktivität und dem Dotierungsgrad eines Dotierungselementes wurde für Ceroxid am Beispiel des Seltenerdmetalls Gadolinium eine weitere Vergleichsmessreihe aufgenommen. Es wurden hierfür unterschiedliche Dotierungsgrade von Gadolinium ( $\text{Gd}^{3+}$ ) in Ceroxid untersucht. Abbildung 38 zeigt die Untersuchungsergebnisse zum photokatalytischen Abbau von Methylenblau in wässriger Lösung unter Verwendung des dotierten Ceroxids als Katalysator. Die katalytische Aktivität ist als zeitliche Abnahme des Absorbanzmaximums von Methylenblau bei 666 nm dargestellt. Die Werte sind wie bei den zuvor diskutierten Messreihen normiert worden, um einen relativen Vergleich zwischen den einzelnen Messungen zu ermöglichen.

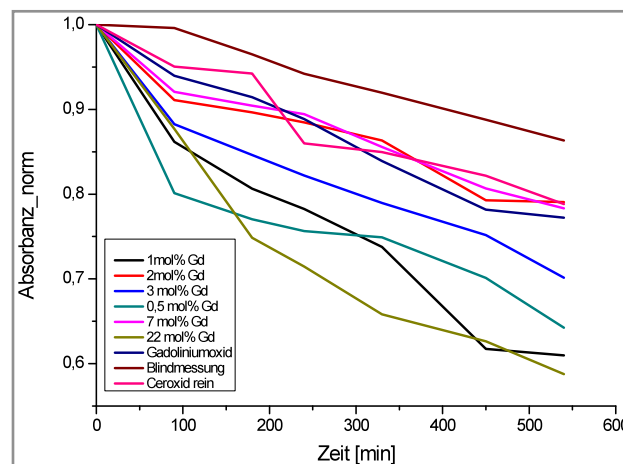


Abbildung 38: Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von dotiertem Ceroxid in Abhängigkeit vom jeweiligen Dotierungsgrad an Gadoliniumionen. Die Aktivitätsmessung erfolgt am Beispiel des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau (MB) in wässriger Lösung. Dargestellt ist die zeitliche Abnahme des Maximawertes der Absorbanz (bei 666 nm) für Methylenblau. Die oxidischen Dotierungsmaterialien wurden zuvor nach einer Templatsynthese aus anorganischer Sollösung an elektrogessponnenem Fasertemplat hergestellt und kalziniert (350°C).

Die untersuchten dotierten Mischoxide weisen eine zunehmende photokatalytische Aktivität für den Abbau von Methylenblau nach folgender Reihenfolge auf: Ce Gd 2mol%; Ce Gd 7mol% < Ce Gd 3mol% << Ce Gd 0,5mol% << Ce Gd 1mol% < Ce Gd 22mol%. Nach Chaudhary et al. wurde ebenfalls für den Dotierungsbereich zwischen 0,5 mol% und 2 mol% Gadoliniumdotierung dieser Verlauf der Aktivität nachgewiesen <sup>[10]</sup>.

Zur näheren Untersuchung der Kristallitgröße wurden TEM-Untersuchungen und eine Rietveldanalyse der XRD-Spektren an einem Teil der dotierten Ceroxidproben durchgeführt. Abbildung 39 zeigt die zugehörigen TEM-Aufnahmen. Die Proben sind jeweils nanokristallin. Die Kristallitgröße beträgt für 0,5 Molprozent Gadolinium 4,1 nm, für 7 Molprozent Gadolinium 6,9 nm und bei einem Dotierungsgrad von 22 Molprozent Gadolinium 4,2 nm.

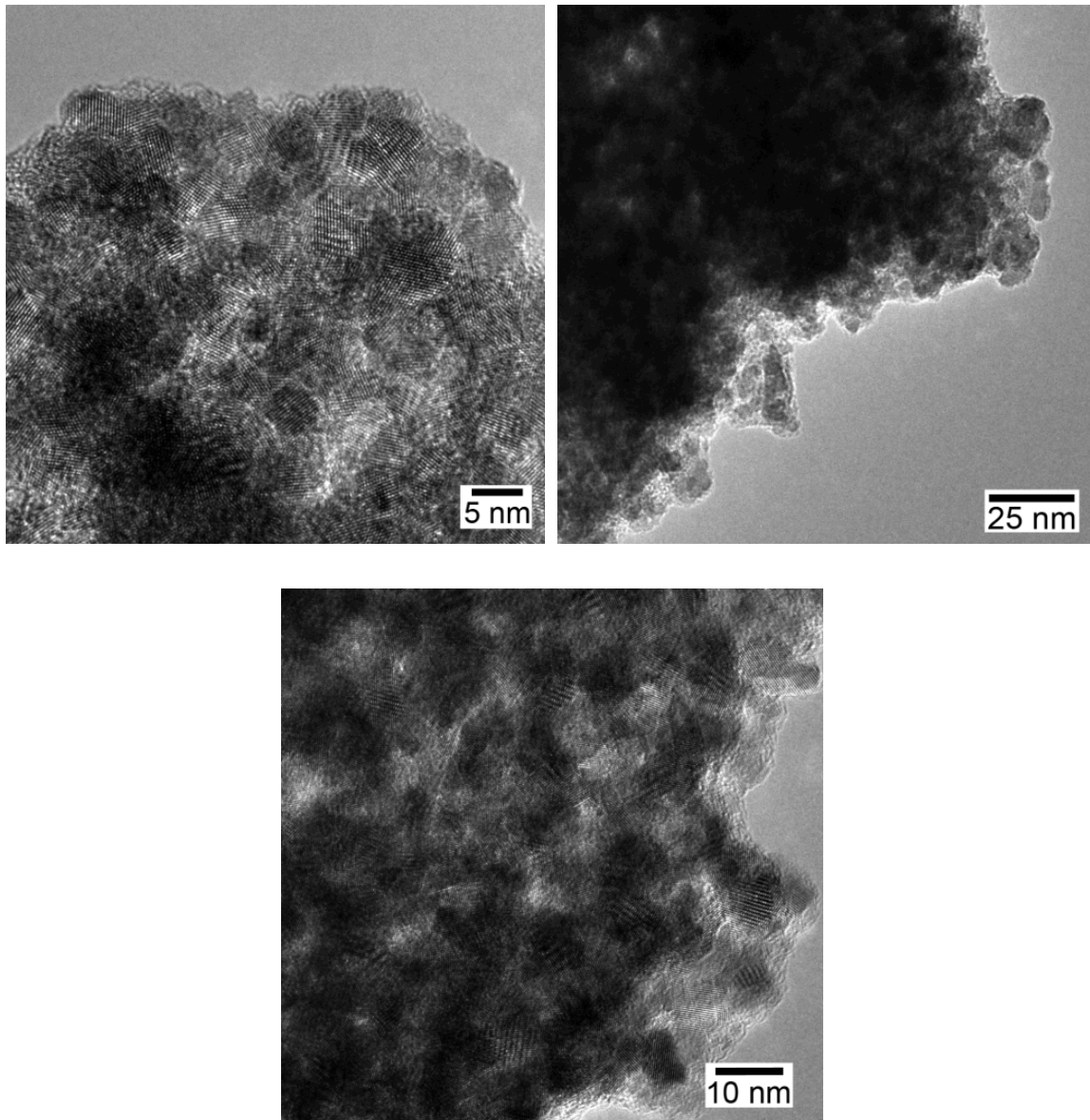


Abbildung 39: TEM-Aufnahme der dotierten Ceroxidproben nach der Kalzinierung bei 350°C (links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, rechts: 7 Molprozent Gadoliniumionen; unten: 22 Molprozent Gadoliniumionen). Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt für 0,5 Molprozent 4,1 nm, bei 7 mol% an Dotierung 6,9 nm und für 22 mol% Dotierung 4,2 nm. Die oxidischen Materialien wurden zuvor mittels einer Templatsynthese aus anorganischer Sollösung an elektrogewonnenem Fasertemplat synthetisiert.

Abbildung 40 zeigt die Auswertung der Rietveldanpassung bei verschiedenen Dotierungsgraden an  $\text{Gd}^{3+}$  auf. Die Graphen weisen jeweils die Phase mit kubischer Fluoritstruktur (Raumgruppe:  $Fm\bar{3}m$ ) des Ceroxids auf <sup>[103]</sup>. Bei einem Dotierungsgrad von 22 Molprozent Gadolinium weisen die charakteristischen Reflexe aufgrund der geringen Kristallitgröße (6,1 nm) eine Verbreiterung auf. Diese nimmt mit zunehmender Kristallitgröße der Proben mit 0,5 mol% Gd (9,1 nm) und Gd 7 mol% (12,1 nm) ab <sup>[10]</sup>. Im Vergleich mit dem Röntgendiffraktogramm des reinen Ceroxids aus Abbildung 24 weisen die Reflexe eine Verschiebung zu niedrigeren 2 Theta-Werten auf. Dies steht im Einklang mit Ergebnissen der Literatur und wird durch die Aufweitung des Wirtsgitters infolge des Einbaus des vergleichsweise größeren Gadoliniumions  $\text{Gd}^{3+}$  verursacht ( $\text{Ce}^{4+}$ : 0,097 nm;

Gd<sup>3+</sup>: 0,1053 nm) [67,103]. Tabelle 1 gibt nachfolgend die Zusammenfassung der Rietveldmessungen wieder. Diese beinhaltet Informationen zur Kristallitgröße sowie dem Gitterparameter *a* des kubischen Fluorittyps (CeO<sub>2</sub>).

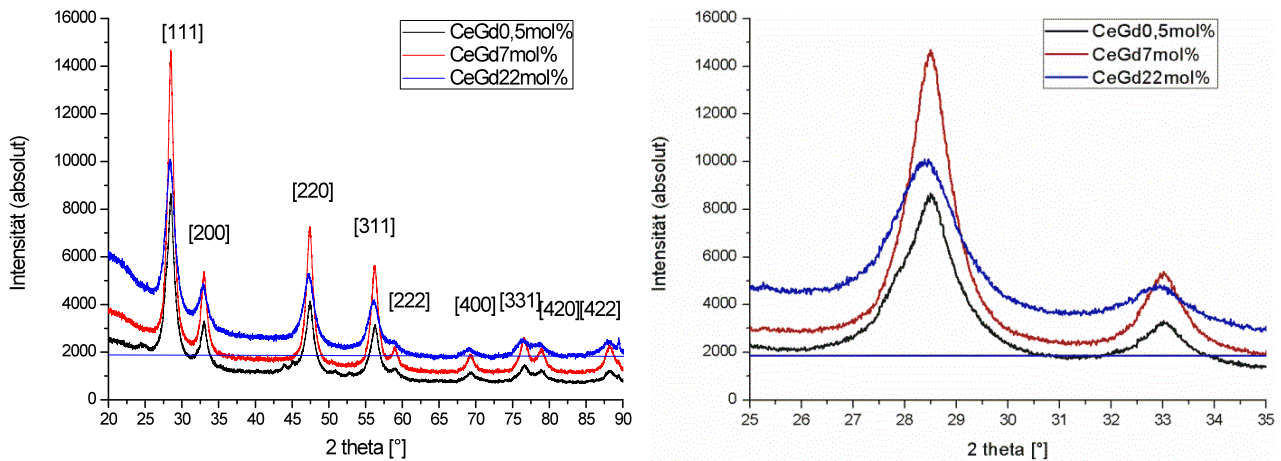


Abbildung 40: Abbildung der Röntgendiffraktogramme von dotiertem Ceroxid nach erfolgter Rietveld-Verfeinerung (links). Es wurden ceroxidbasierte Proben mit den Dotierungsgraden 0,5; 7 sowie 22 Molprozent Gadoliniumionen untersucht. Zur besseren Darstellung der Reflexverschiebung ist der Bereich des Diffraktogramms zwischen 25 – 35° vergrößert abgebildet (rechts).

Tabelle 1: Auswertungen der Kristallitgrößenbestimmung (nach Rietveldmessung mit Topas<sup>®</sup>) für verschiedene Dotierungsgrade von Gadoliniumionen in Ceroxid. Die erste Zeile gibt den jeweiligen Wert des Gitterparameters *a* an. Die zweite Zeile gibt die durchschnittliche Kristallitgröße wieder.

Probe	CeO <sub>2</sub> :Gd0.5%	CeO <sub>2</sub> :Gd7%	CeO <sub>2</sub> :Gd22%
<b>a [Å]</b>	5.4150(2)	5.41423(9)	5.4275(2)
<b>Größe [nm]</b>	9.1(4)	12.1(1)	6.1(1)

Die erhaltenen Daten zu den kristallographischen Materialeigenschaften stehen im Kontext zu der in der Literatur beschriebenen und in dieser Arbeit nachgewiesenen zunehmenden photokatalytischen Aktivität bei abnehmender Kristallitgröße [10]. Eine Erklärung hierfür bietet nach Chaudhary et al. die damit verbundene Zunahme der Oberfläche mit abnehmender Partikelgröße. Hierdurch erhöht sich die Konzentration intrinsischer Defekte und folglich die Dichte der Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Die Bandlücke nimmt infolge zunehmender Defektkonzentrationen ab [10].

Im Rahmen der kristallographischen Untersuchungen an dotiertem Ceroxid verschiedenen Dotierungsgrades an Gadoliniumionen mittels Rietveldanalysen konnte eine eindeutige Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der jeweiligen Kristallitgröße beobachtet werden (Tabelle 2). Entsprechend der nachgewiesenen photokatalytischen Aktivität nimmt diese mit abnehmender Kristallitgröße in der folgenden Reihenfolge der Dotierungsgrade zu: Ce Gd 7mol% < Ce Gd 0,5mol% < Ce Gd 22mol%. Der ebenfalls angegebene Gitterparameter *a* des kubischen Kristallsystems liegt für alle drei berechneten Diffraktogramme höher als der Literaturwert für das reine Ceroxid (0,5411 nm). Dies kann

---

als Nachweis für die Gitteraufweitung des Ceroxids dienen, welche infolge des Einbaus extrinsischer Defekte erfolgt <sup>[103]</sup>. Neben der Kristallitgröße stellt die Bandlücke den zweiten wichtigen Parameter zur Einstellung der photokatalytischen Aktivität dar. Daher wurde zusätzlich mittels UV-Festkörpermessungen eine Untersuchung zur Ermittlung der spezifischen Bandlücke vorgenommen. Hierzu wurde zunächst das Absorptionsspektrum für Ceroxid mit unterschiedlichem Dotierungsgrad an Gadolinium aufgenommen und die Bandlücke anschließend aus dem aufgenommenen Spektrum bestimmt <sup>[104]</sup>. Dies geschieht mittels linearer Extrapolierung. Dabei wird die Tangente der Absorptionskante im Absorptionsspektrum angelegt und der zugehörige Wert der Wellenlänge auf der Ordinate abgelesen. Dieser Wert wird nachfolgend in die gewünschte Energieeinheit der Bandlücke (hier Elektronenvolt, eV) umgerechnet. Tabelle 2 zeigt eine Zusammenfassung der nach diesem Verfahren ermittelten Bandlückenwerte. Der Vergleich der einzelnen Werte der Bandlücke in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad an Gadolinium verdeutlicht den Einfluss der Dotierung auf die Bandlückenwerte. Während das reine Ceroxid einen Wert von 2,73 eV aufweist, ergibt sich nach Dotierung im niedrigen Bereich von einem bis drei Molprozent Gadolinium eine Verringerung der Bandlücke zu 2,68 eV. Die erhaltenen Messergebnisse stehen im Einklang zu den nach Rietveld-Analyse erhaltenen Werten der Kristallitgröße; demnach nimmt die Bandlücke mit abnehmender Kristallitgröße und zunehmender katalytischer Aktivität in der Reihenfolge von einem Molprozent, über 0,5 Molprozent, zu sieben Molprozent Gadoliniumdotierung hin ab. Die Bandlücke verringert sich somit infolge der abnehmenden Kristallitgröße. Nach Chaudhary et al. spielen dabei zwei gegenläufige Faktoren eine entscheidende Rolle; zum einen steigt der Bandlückenwert infolge von *quantum size* Effekten mit abnehmender Partikelgröße im nanoskaligen Bereich an. Dem entgegen wirkt der Effekt des Einbaus extrinsischer Defekte mittels Dotierung des kubischen Ceroxids. Diese Defekte induzieren zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke und verringern diese folglich in ihrem Energiebetrag. Der beobachtete Anstieg des Bandlückenwertes für sieben Molprozent Gadoliniumdotierung wird nach Chaudhary et al. dadurch erklärt, dass mit einer Zunahme des Dotierungsgrades nicht zwangsläufig eine steigende Zahl an Defekten einhergeht. Vielmehr ist es möglich, dass es aufgrund der Synthesebedingungen zu einem Verschmelzen von Defekten (*annealing of surface defects*) kommt und dadurch die Defektkonzentration geringer ist, als zunächst angenommen <sup>[10]</sup>.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Messergebnisse zur Bestimmung der Bandlücke mittels UV-Vis-Festkörpermessung von reinem Ceroxid sowie mit Gadoliniumionen dotiertem Ceroxid unterschiedlichen Dotierungsgrades.

Dotierungsgrad [%]	Kristallitgröße [nm]	Bandlücke [eV]
0	4,9	2,73
0,5	9,1	2,71
1	5,5	2,68
2	5,2	2,68
3	n.b.	2,68
7	12,1	2,71
22	6,1	2,69

Die Raman-Spektren zu drei verschiedenen Dotierungsgraden von Gadolinium  $Gd^{3+}$  in  $CeO_2$  (Dotierungsgrade: 0,5 Molprozent, 7 Molprozent und 22 Molprozent) sind in Abbildung 41 dargestellt.

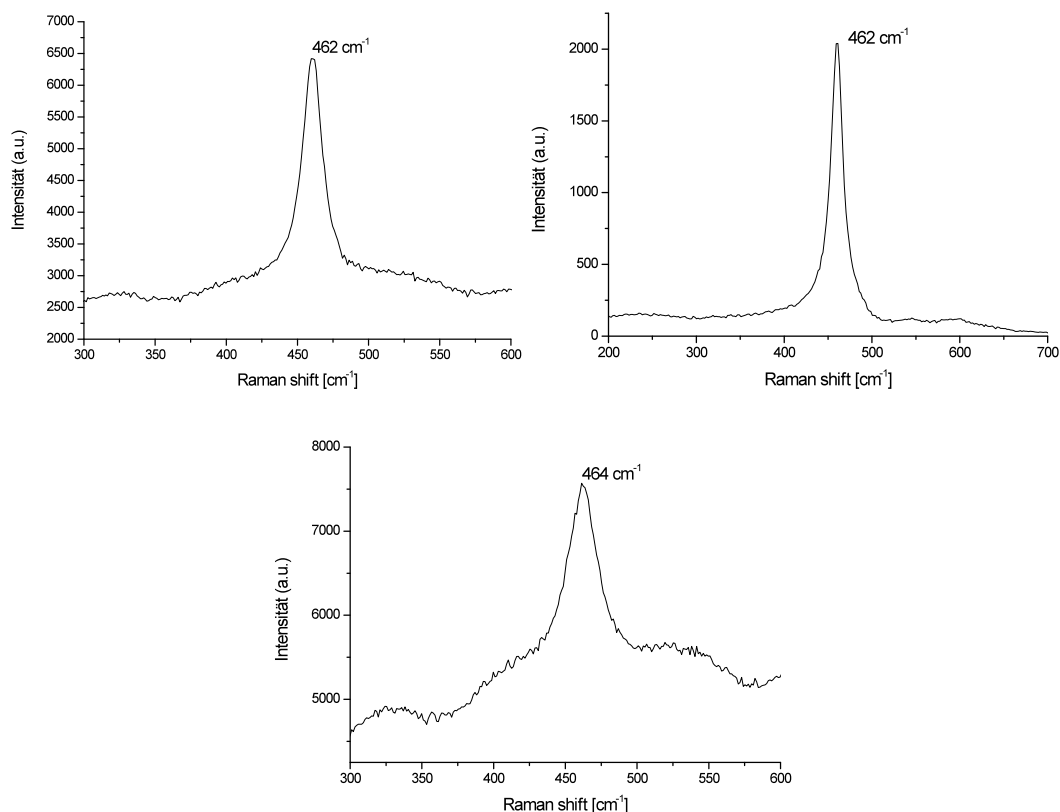


Abbildung 41: Raman-Spektren zu Ceroxid mit unterschiedlichem Dotierungsgrad an Gadoliniumionen ( $Gd^{3+}$ ); oben links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, oben rechts: 7 Molprozent Gadoliniumionen, unten: 22 Molprozent Gadoliniumionen. Die oxidischen Proben wurden zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus wässriger Sollösung hergestellt und anschließend kalziniert ( $350^{\circ}C$ ).

Charakteristisch in den Raman-Spektren ist das Hauptsignal bei  $462\text{ cm}^{-1}$  für 0,5 mol% Gadolinium, bei  $462\text{ cm}^{-1}$  für 7 mol% und bei  $464\text{ cm}^{-1}$  für 22 Molprozent



---

Gadoliniumdotierung. Dieses stellt die ramanaktive Atmungsschwingung ( $F_{2g}$  Mode, symmetrische Streckschwingung) der Sauerstoffatome dar, welche sich in direkter Koordination um das jeweilige  $Ce^{4+}$  Ion befinden (siehe Abbildung 1 zum Fluoritstrukturtyp). Diese Ramanbande ist in allen Metalloxiden des Fluorittyps zu finden. Sie ist nur von der Bewegung der Sauerstoffatome abhängig und daher sensitiv für Fehlorderungen im Oxidgitter<sup>[67]</sup>. Die Abwesenheit eines zusätzlichen Signals um  $360\text{ cm}^{-1}$  weist auf die Abwesenheit von kubischem Gadoliniumoxid hin und stellt einen direkten Nachweis dar, dass keine Phasenseparation im Kompositmaterial der Oxide vorliegt. Zusätzlich zum Hauptsignal ist bei  $550\text{ cm}^{-1}$  ein weiteres Signal zu erkennen. Es handelt sich hierbei um das infolge der Dotierung mit  $Gd^{3+}$ -Ionen induzierte Signal extrinsischer Defekte. Durch den Austausch von  $Ce^{4+}$  gegen  $Gd^{3+}$  Ionen im Material wird zur Erhalt der Ladungsneutralität die Vakanzkonzentration an Sauerstoff im oxidischen Material erhöht<sup>[100]</sup>. Eine Kontrolle der Mikrostruktur während der Materialsynthese ermöglicht die gezielte Steuerung der Nichtstöchiometrie innerhalb der Wirtsgitterstruktur des Ceroxids. Mit abnehmender Korngröße steigt die Defektkonzentration im Ceroxid. Dies wird mit der Annahme einer verringerten Enthalpie für die Vakanzbildung begründet. Zusätzlich steigt mit abnehmender Kristallitgröße, also mit dem zunehmenden Verhältnis von innerer Oberfläche (Porösität) zu Volumen, der Gitterparameter  $a$  des kubischen Fluoritstrukturtyps ( $CeO_2$ )<sup>[67]</sup>.

Die zugehörigen Ce 3d Photoemissionspektren der zwei Dotierungsgrade 0,5mol% und 22 mol% von Gadoliniumionen in  $CeO_2$  sind nachfolgend in Abbildung 42 dargestellt. Das XPS Cer 3d Emissionsspektrum des mit 0,5 mol% Gadolinium dotierten Ceroxids weist folgende Signale auf, welche der Oxidationsstufe IV der Cerionen zugeordnet werden können: 882; 886; 899; 904; 916 eV<sup>[105]</sup>. Die vorhandenen Signale bei 899 eV und 916 eV weisen auf das Vorliegen eines starken Überschusses an  $Ce^{IV}$  Zustands hin und werden den  $3d^{3/2}$  Niveaus ( $Ce\ 3d^9 4f^0\ L^n$ ) zugeordnet. Das Signal bei 916 eV wird als *shake-up Satellit* bezeichnet und deutet auf einen Zweielektronenprozess während der Sekundärelektronenanregung in das oberhalb des Fermi-Niveau gelegene Leitungsband hin<sup>[94]</sup>. Es wird auch als spektroskopischer Marker verwendet, da es auf das Vorliegen des  $Ce^{IV}$  Zustandes hinweist<sup>[93]</sup>. Das entsprechende Cer 3d Spektrum des mit 22 Molprozent Gadoliniumionen dotierten Ceroxids weist im Vergleich zur angegebenen Literatur um 15 eV verschobene Werte der Bindungsenergie auf. Dies wird durch die elektrostatische Aufladung der untersuchten Probe verursacht<sup>[95]</sup>.

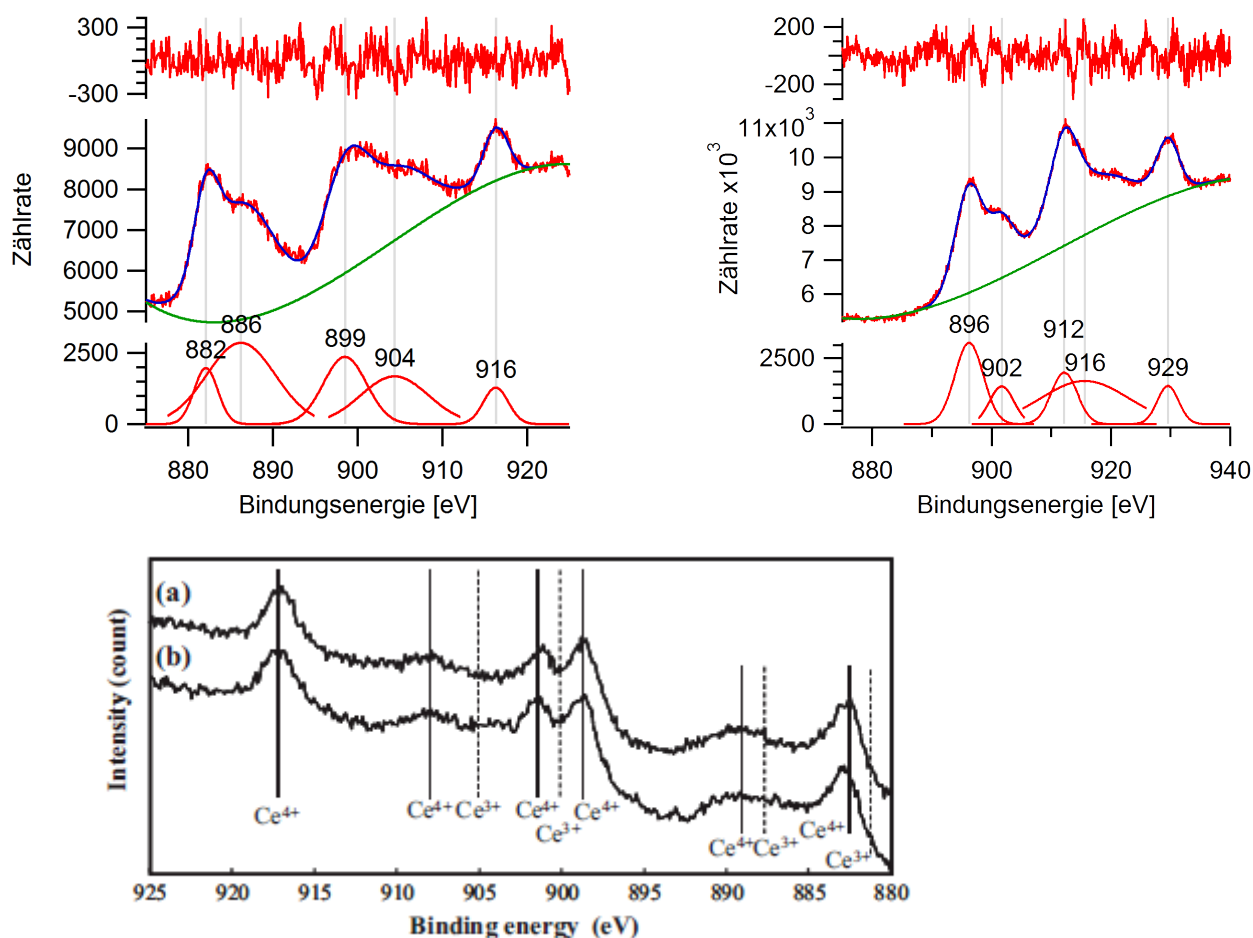


Abbildung 42: links: XPS Ce 3d Emissionsspektren des dotierten Ceroxids mit unterschiedlichem Dotierungsgrad an Gadoliniumionen; links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, rechts: 22 Molprozent Gadoliniumionen; unten: Vergleichsspektrum zum Ce 3d Photoemissionsspektrum (a)  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$ ; (b)  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  [105].

Das XPS Gd 4d Emissionsspektrum des mit 0,5 mol% Gadoliniumionen dotierten Ceroxids (Abbildung 43) weist vier charakteristische Signale auf [96,106]. Diese sind aufgrund der geringen Dotierungsrate von schwacher Intensität und in ihrer Signallage um 15 eV zu höheren Werten der Bindungsenergie verschoben. Die Signale zu Gd 4d<sub>3/2</sub> und Gd 4d<sub>5/2</sub> können den Bindungsenergien 156 eV sowie 151 eV zugeordnet werden. Zusätzlich sind zwei weitere Signale vorhanden, die nicht den Augerelektronen zugeordnet werden können, da der Betrag an kinetischer Energie des d Elektrons etwa 1280 eV beträgt und dessen Entfernung mehr als die Photonenenergie von Aluminium K $\alpha$  (1486.6 eV) beträgt, das hier verwendet wurde. Da Gadolinium zu den schweren Lanthaniden gehört, kann die Signalaufspaltung mit einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen einem kernnahen Niveau und einem teilbesetzten 4f Niveau resultieren. Daraus resultieren wiederum eine Reihe energetisch unterschiedlicher Zustände. Geringfügige Verschiebungen weisen auf Relaxationsprozesse hin [93]. Das zugehörige Gd 3d Emissionsspektrum des mit 22 mol% Gadoliniumionen dotierten Ceroxids weist die charakteristischen Signale des Gd 3d<sub>5/2</sub> im Bereich von 1175 bis 1210 eV auf, was im Einklang mit der Literatur steht [96,107]. Das XPS Signal bei 1225 eV dient als Nachweis von Gd<sup>3+</sup> Ionen im Wirtsgitter [108].



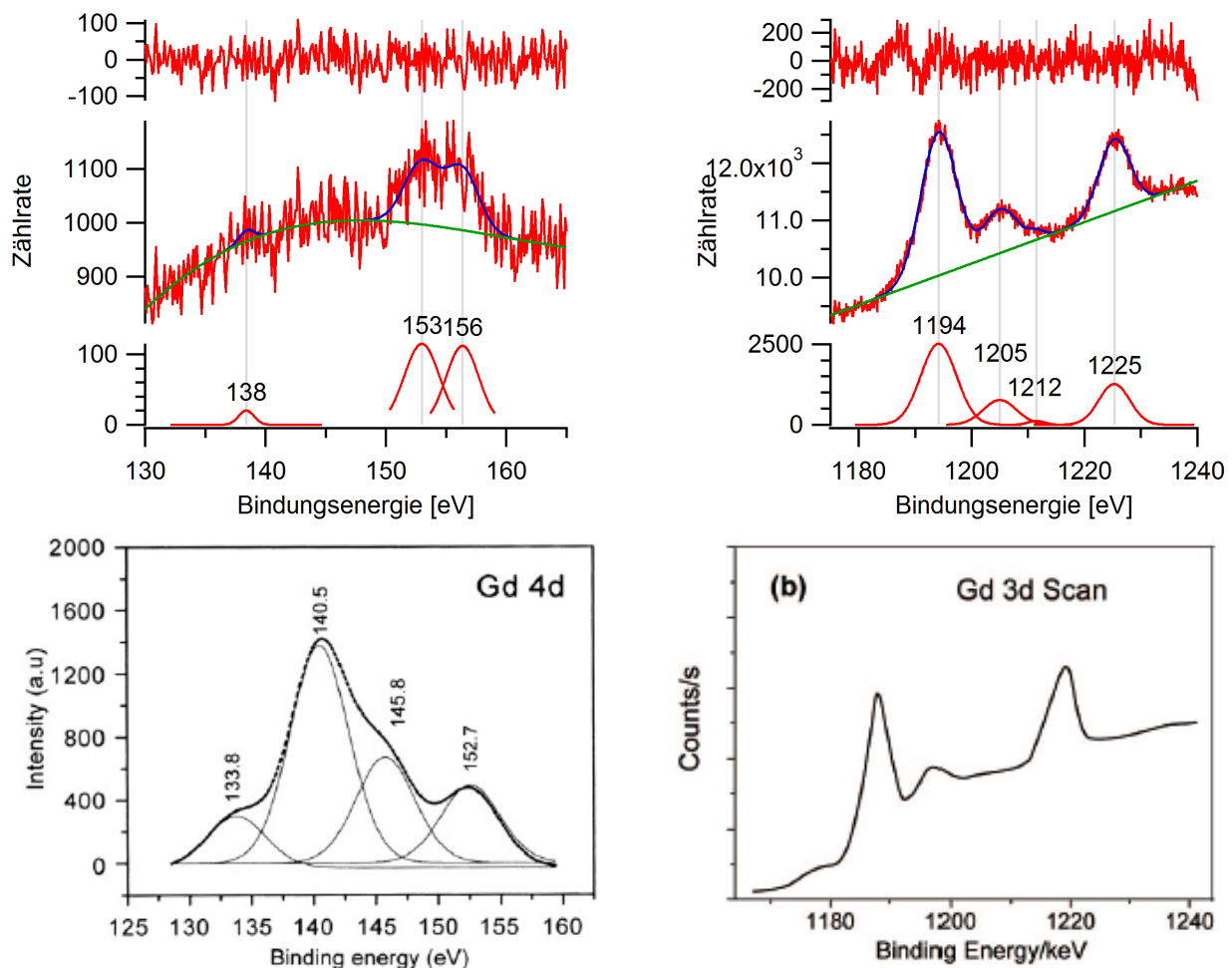


Abbildung 43: links: XPS Gd 4d Emissionsspektrum des dotierten Ceroxids mit einer Dotierungsrate von 0,5 Molprozent Gadoliniumionen; rechts: XPS Gd 3d Spektrum des mit 22 Molprozent Gadoliniumionen dotierten Ceroxids, unten: Vergleichspektren [96,108]. Die Oxide wurden nach einer Templatsynthese aus wässriger anorganischer Sollösung gewonnen.

Das XPS O1s Photoemissionsspektrum von Ceroxid mit einer Dotierungsrate von 0,5 mol% und 22 mol% Gadoliniumionen ist in Abbildung 44 dargestellt. Das Hauptsignal weist im Falle des mit 0,5 mol% Gadoliniumionen dotierten Ceroxids eine Bindungsenergie von 530 eV auf. Dieses Signal wird den im Wirtsgitter des Ceroxids vorhandenen  $O^{2-}$  Ionen zugeschrieben <sup>[108]</sup>. Das zweite Signal bei 528 eV weist ebenfalls auf das Vorliegen des Gittersauerstoffs hin. Im Material liegt, wie bei reinem Ceroxid, der Fluorittyp vor. Jedoch ersetzen im dotierten Material die  $Gd^{3+}$  Ionen Positionen der  $Ce^{4+}$  Ionen. Die Ladung der diese Ionen umgebenden Sauerstoffatome ist abhängig von der jeweiligen chemischen Umgebung und kann sich von der im reinen Gadolinium- bzw. im reinen Ceroxid unterscheiden <sup>[93]</sup>. Die relativ hohe Intensität des zweiten Signals im Vergleich zum Hauptsignal, weist auf eine Fehlordnung im Material hin <sup>[96]</sup>. Das O1s Spektrum des mit 22 mol% Gadoliniumionen dotierten Ceroxids weist hingegen eine deutliche Verschiebung der Signale auf. Das Hauptsignal weist eine Bindungsenergie von 545 eV auf, die Signalschulter eine Bindungsenergie von 548 eV. Die Verschiebung weist, wie

zuvor am Ce 3d Emissionsspektrum erläutert wurde, auf die elektrostatische Aufladung der untersuchten Probe während der Messungen hin.

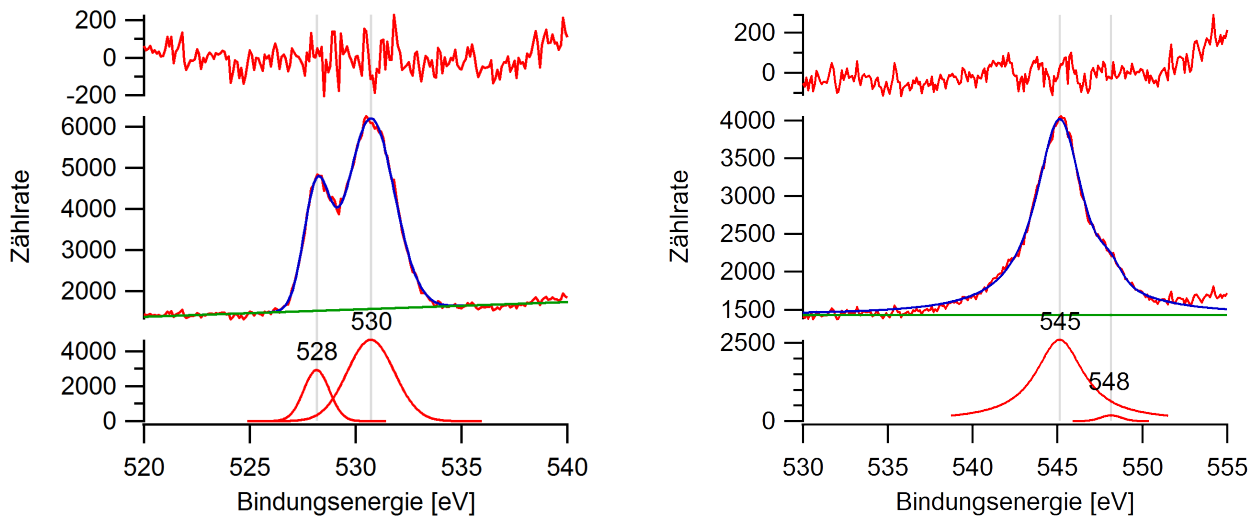


Abbildung 44: links: XPS O1s Emissionsspektren zu dem mit Gadoliniumionen dotierten Ceroxid; links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, rechts: 22 Molprozent Gadoliniumionen. Die Oxide wurden zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus wässriger Sollösung an elektrogenesponener Fasertemplatstruktur synthetisiert und kalziniert (350°C).

Für das ebenfalls auf seine photokatalytische Aktivität untersuchte reine nanokristalline Gadoliniumoxid wurde zusätzlich ein Ramanspektrum aufgenommen. Das Oxid wurde ebenso wie die ceroxidbasierten Materialien der Dotierungsreihe von Gadolinium zuvor nach einer Templatsynthese synthetisiert. Abbildung 45 zeigt ergänzend auch das zugehörige SAED Muster der elektronenmikroskopischen Auswertungen.

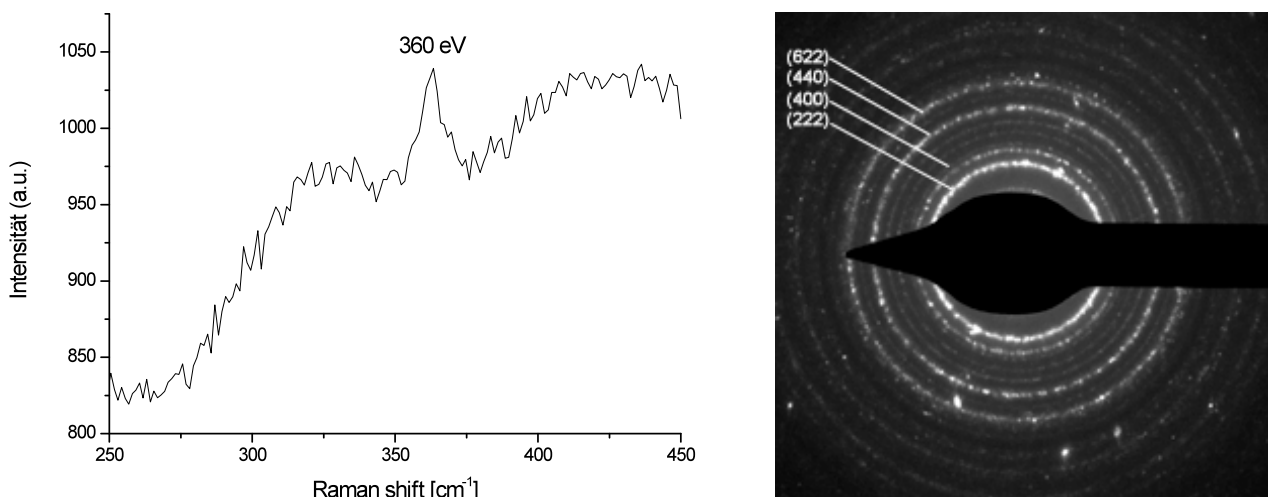


Abbildung 45: Raman-Spektrum und das zugehörige SAED pattern des kalzinierten Gadoliniumoxids ( $Gd_2O_3$ ) (500°C). Das Oxid wurde zuvor nach einer Templatsynthese mit Hilfe eines elektrogenesponenen Fasertemplats sowie einer anorganischen Sollösung hergestellt und nachfolgend kalziniert (350°C).

Das zugehörige SAED Beugungsmuster aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen des Materials weist die charakteristischen Beugungsmuster des

Gadoliniumoxids ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , isomorph-kubische Mangan-(III)-oxidstruktur auf (Abbildung 46)). Es weist hierbei das für nanoskalige polykristalline Materialien typische Ringmuster auf <sup>[109]</sup>. Die intensivsten Ringe können dabei den Reflexen (222), (400), (440) und (622) entsprechend den JCPDS Daten von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (JCPDS 83-2037) zugeordnet werden.

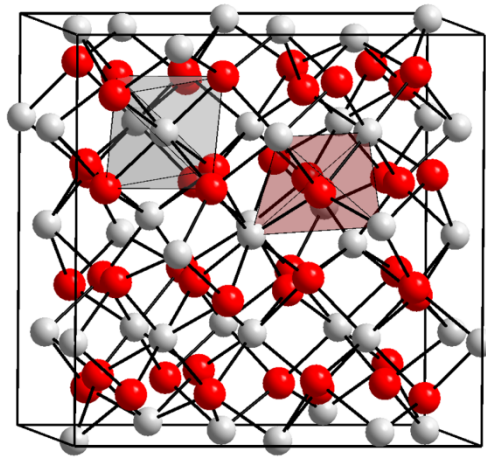


Abbildung 46: Kristallstruktur von Gadoliniumoxid,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (isomorph-kubische Mangan (III) oxidstruktur). Das Oxid kristallisiert bei Raumtemperatur in der als C-Typ bezeichneten Modifikation.

Das erhaltene Ramansignal bei  $360\text{ cm}^{-1}$  steht in Übereinstimmung zu dem der kubischen Phase ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Die Bande wird der  $F_{2g}$  Mode zugeordnet <sup>[110,111]</sup>. Die hohe Intensität des Signals weist auf eine große Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung hin <sup>[112]</sup>.

Abbildung 47 zeigt die Photoemissionsspektren von Gd 4d und O1s von Gadoliniumoxid,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Im Spektrum von Gd 4d liegen die Signale verbreitert vor. Eine Ursache hierfür stellt zum einen mögliche Fehlorderungen dar, welche durch Sauerstoffleerstellen verursacht werden. Zum anderen können apparative Faktoren bedingte Auflösungsgrenzen die Signalbreite beeinflussen. Daher kann die Struktur des Spektrums nicht exakt dargestellt werden. Es liegt eine Multiplettstruktur vor, welche durch die Wechselwirkung zwischen den 4f und 4d Orbitalen verursacht wird. Die Bindungsenergie der Elektronenkonfiguration  $4d_{5/2}$  beträgt  $141\text{ eV}$  <sup>[96]</sup>. Das O 1s Spektrum weist zwei Signale auf; das Hauptsignal bei  $531\text{ eV}$  resultiert aus der Anwesenheit von  $\text{O}^{2-}$  Ionen im Wirtsgitter des Oxids, der zweite Wert bei  $528\text{ eV}$  wird nach Literaturangaben ebenfalls der Anwesenheit von Gittersauerstoffionen zugeordnet <sup>[95,96,113]</sup>.

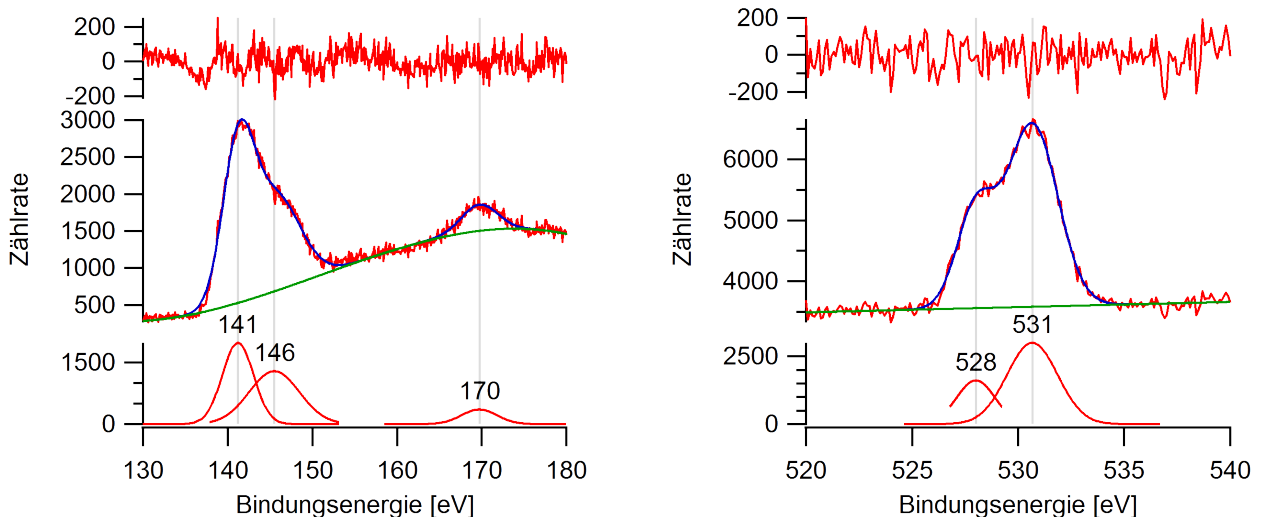


Abbildung 47: XPS Spektren des Gadoliniumoxids,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (links: Gd 4d Emissionsspektrum; rechts: O1s Emissionsspektrum). Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Polymerfasertemplats aus wässriger Sollösung hergestellt und nachfolgend kalziniert ( $500^\circ\text{C}$ ).

Im Bereich von hohen Dotierungsgraden in oxidischen Wirtsgittern besteht die Möglichkeit einer Phasenseparation. Um dies ausschließen zu können, wurde am Beispiel des Ceroxids mit einem Dotierungsgrad von 22 mol% Gadoliniumionen das XEDS mapping-Verfahren angewandt. Hierbei wird die zu untersuchende Probenoberfläche in einem Bereich von mehreren Mikrometern abgerastert und dabei eine röntgenspektroskopische Untersuchung vorgenommen. Ziel ist die elementaufgelöste Darstellung der untersuchten Fläche zur qualitativen Probenanalyse. Abbildung 48 zeigt die EDS-Untersuchung zur Identifizierung der im Oxid vorliegenden Kationen.

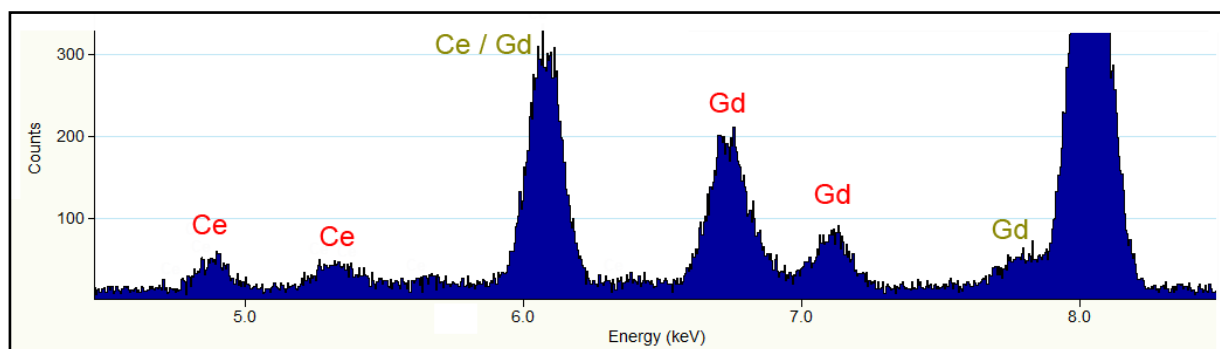


Abbildung 48: EDS-Untersuchung der Probenoberfläche von kalziniertem Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von 22 Molprozent Gadoliniumionen. Die rot markierten Signale wurden für das nachfolgende *mapping* verwendet, um eine orts aufgelöste elementspezifische Analyse des dotierten Ceroxids zu ermöglichen. Die Probe wurde zuvor mittels einer templatgesteuerten Synthese aus einem anorganischen Sol gewonnen.

Aufgetragen wird hierbei die elementspezifische Signalintensität gegen den Energieeintrag des Röntgenstrahls. Farblich gekennzeichnet erfolgt hierdurch ein Nachweis der Elemente Cer und Gadolinium. Mit den erhaltenen Daten wurde eine elementspezifische Karte (*mapping*) erstellt, die eine orts aufgelöste Elementverteilung wiedergibt.

Abbildung 49 zeigt nachfolgend eine HAADF-Hellfeldaufnahme des untersuchten Probenbereichs entlang der Oberfläche des dotierten Ceroxids (22 mol%  $\text{Gd}^{3+}$ ) sowie eine SEM-Aufnahme des 1D Materials. Das orange markierte Gebiet stellt den untersuchten Bereich dar. Die untersuchte Probenfläche beträgt etwa 100 x 100 nm. Zur Korrektur einer apparativ bedingten Probenverschiebung wird der gelb markierte Bereich (200 x 200 nm) gewählt. Zuletzt wird in der sogenannten *false map* eine zusammenfassende Darstellung der jeweiligen Probenbereiche mit Gadolinium- bzw. Ceranteil graphisch dargestellt (Abbildung 48). Die Pixelgröße beträgt in allen drei Karten jeweils 4 nm.

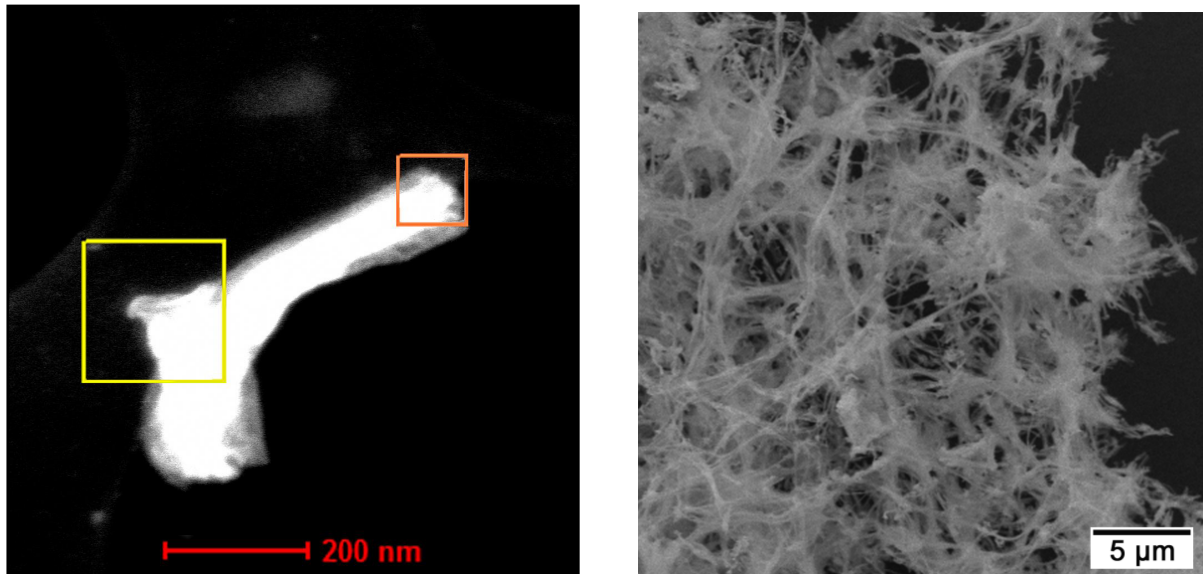


Abbildung 49: rechts: SEM-Aufnahme des mit 22 Molprozent Gadoliniumionen dotierten nanokristallinen Ceroxids. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Fasertemplats aus wässriger anorganischer Sollösung synthetisiert und kalziniert (350°C). Die HAADF-Aufnahme (links) der untersuchten Probenfläche des kalzinierten Ceroxids mit 22 Molprozent Gadoliniumionen ist im linken Bild gezeigt. Die orange gerahmte Fläche innerhalb der HAADF-Aufnahme stellt die mapping area dar, die in gelb gehaltene Fläche eine Referenzfläche zur drift Korrektur des Elektronenstrahls. Die Pixelgröße der Karte beträgt 4 nm. Deutlich zu erkennen ist die mittels Fasertemplat generierte 1D Strukturierung des Oxids in der rechten SEM-Aufnahme.

Mit Hilfe der daraus auf Basis der Konzentrationsverhältnisse an Cer bzw. Gadolinium erstellten *false map* ist es möglich, über einen elementspezifischen Farbcode eventuelle Entmischungen der Materialien und somit eine mögliche Phasenseparation nachzuweisen. Wäre eine Phasenseparation vorhanden, würden elementspezifisch eingefärbte Bereiche von Cer bzw. Gadolinium nicht überlappend auftreten. Diese Karten werden für jedes Element im Einzelnen dargestellt. Abbildung 50 zeigt nachfolgend die entsprechend für Cer und Gadolinium erstellte *false map*.

Anhand der dargestellten Karten kann aufgrund der homogenen Verteilung von Cer wie Gadolinium eine Phasenseparation ausgeschlossen werden. Dies bestätigt die zuvor vorgestellten Raman-Untersuchungen, in denen ebenfalls kein Signal des reinen Gadoliniumoxids nachgewiesen werden konnte.

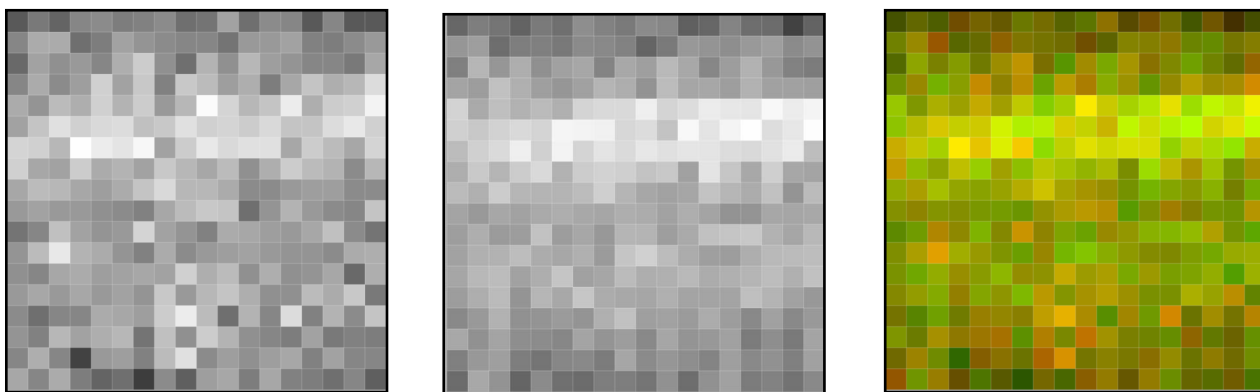
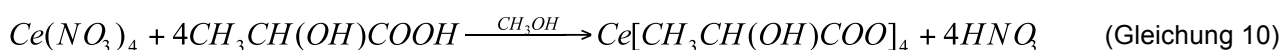


Abbildung 50: HAADF *mapping* Aufnahmen zur elementspezifischen Identifikation cer- bzw. gadoliniumreicher Probenabschnitte innerhalb des untersuchten Probenbereichs von 100 x 100 nm einer Probe von dotiertem Ceroxid (22 Molprozent Gadoliniumionen). Links: cerspezifische Karte, Mitte: gadoliniumspezifische Karte, Rechts: *false colour mapping* (farblich gekennzeichneten Unterscheidung cer- (rot) bzw. gadoliniumreicher Probenbereiche (grün) innerhalb der untersuchten Fläche.

#### 4.3. Ergebnisse und Diskussion zur Direktsynthese von Dimethylcarboxylat (DMC) an ceroxidbasierten Katalysatoren in flüssiger Phase

Für die Vergleichsmessung von ceroxidbasierten Katalysatormaterialien zur Carboxylierung von Methanol (Direktsynthese) in flüssiger Phase wurden Materialien aus zwei verschiedenen Synthesen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität hin untersucht. In einer Templatsynthese wurden 1D Materialien aus cerhaltiger Sollösung hergestellt. Die Synthese umfasst die Herstellung von reinem Ceroxid, binärer Mischoxide von Ceroxid mit Zirkoniumoxid sowie ternärer Oxide, bestehend aus Ceroxid und Zirkoniumoxid auf einem Trägermaterial aus reinem Siliziumdioxid. Die oxidischen Katalysatormaterialien weisen durch ihre 1D Strukturierung eine poröse Struktur auf. Dies soll den Anteil der katalytisch nutzbaren Oberfläche gezielt erhöhen. Die Synthese binärer und ternärer Oxide soll zudem der gezielten Optimierung der mechanischen Materialstabilität dienen. Vergleichsmaterialien (Referenz) von identischer chemischer Zusammensetzung wurden in einer separaten Synthesemethode über eine Oxalat-Gel-Synthese (Gleichung 10) gewonnen. Die so hergestellten Materialien weisen keine 1D Strukturierung auf. Die gemessene BET-Oberfläche beträgt für das reine Ceroxid 42 m<sup>2</sup>/g, im Falle des nach der Templatsynthese hergestellten Ceroxids 94 m<sup>2</sup>/g <sup>[4]</sup>. Die Untersuchung der katalytischen Aktivität beider Katalysatoren dient der Ermittlung eines möglichen Einflusses von Synthesemethode und daraus resultierenden Materialstrukturierungen auf die zu erzielende katalytische Aktivität.



Als Prozessroute wurde die Direktsynthese von Dimethylcarboxylat (DMC) aus Methanol und Kohlendioxid gewählt. Die Reaktionsgleichung ( $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) beschreibt die in flüssiger Phase durchgeführte Reaktion am oxidischen Katalysatormaterial.



Die Untersuchung der verschiedenen Katalysatoren wurde unter Verwendung eines parallelisierten 30ml-Batchreaktorsystems in flüssiger Phase durchgeführt. Hierzu werden pro Batch jeweils 50 mg des Katalysators in 10 ml Methanol vorgelegt und mit Argon gespült. Nachfolgend wird der Systemdruck durch die Zuleitung von gasförmigem Kohlendioxid auf den gewünschten Wert eingestellt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf die Reaktionstemperatur von 150°C aufgeheizt. Nach erfolgter Reaktionsdauer (und Erreichen des Gleichgewichts) wird der Katalysator aus der jeweiligen Lösung mittels Abzentrifugieren entfernt und die Lösung einer direkten gaschromatographischen Messung unterzogen. Das Balkendiagramm in Abbildung 51 fasst die Vergleichsdaten der durchgeführten Untersuchung der ceroxidbasierten Materialien aus Templatsynthese sowie Oxalatfällung zusammen. Die Proben 1-3 wurden zur Testung verschiedener Oberflächenbehandlungen nach gleicher Vorschrift über eine templatgesteuerte Synthese hergestellt, die Proben 2 und 3 nachfolgend in einer Kaltplasmaatmosphäre (Mikrowellenplasma, 20% Sauerstoff, 1 Minute) vorbehandelt. Die Referenzsubstanz wurde unabhängig davon nach einer Oxalat-Fällungsmethode synthetisiert <sup>[4]</sup>.

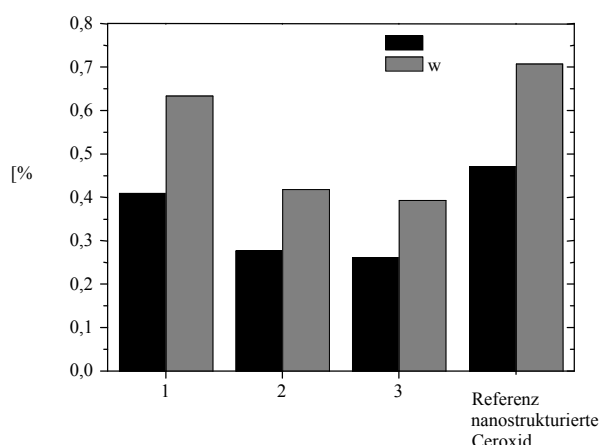


Abbildung 51: Zusammenfassung der Messresultate aus der Untersuchung zur katalytischen Aktivität von nanostrukturiertem Ceroxid am Beispiel der Direktsynthese von Dimethylcarboxylat in flüssiger Phase. Das Balkendiagramm enthält die Daten zu Gleichgewichtsumsatz (Y) sowie Massenanteil (w) an hergestelltem Dimethylcarboxylat (DMC) in Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Katalysatormaterial (Ceroxid). Die Proben 1-3 wurden nach einer templatgesteuerten Synthese hergestellt und anhand verschiedener Oberflächenbehandlungen auf ihre katalytische Aktivität getestet. Die Referenzprobe entstammt einem Oxalat-Fällungsprozess.

Die mittels Templatsynthese synthetisierte Probe 1 erzielt einen Massenanteil von 0.63 wt.% DMC, was mit 0.08 Massenprozent unterhalb des Wertes liegt, welcher für das Referenzmaterial, synthetisiert mittels einer Oxalat-Gel Synthese, mit einer Kristallitgröße von durchschnittlich 15nm erreicht wird (0.71 wt.%). Die Proben 2 und 3 weisen, im Vergleich zur Referenzprobe, mit 0.42 wt.% bzw. 0.39 wt.% deutlich niedrigere Werte auf. Bezogen auf die eingesetzte Menge an Methanol, betragen die zugehörigen Umsatzzahlen der Proben 1, 2 und 3 0.41, 0.28 sowie 0.26 gew.%, (verglichen mit 0.47 gew.% für die Referenzprobe). Die nach der Sol-Gel Methode synthetisierten Ceroxidproben weisen, sowohl bezüglich des Gleichgewichtsumsatzes, als auch bezüglich



des erreichten Anteils an gebildetem DMC, vergleichsweise geringe Werte auf, jedoch liegen beide Werte nahe dem des Referenzmaterials. Aufgrund des hohen Druckwertes sowie der Reaktionsführung in flüssiger Phase, kommt es bei den mittels Templatsynthese hergestellten Proben zu einem partiellen Verlust der 1D Struktur. Dies führt zu einer Abnahme der inneren Oberfläche und somit zu einer reduzierten Reaktionsfläche der Katalysatorpartikel. BET-Messungen zur Stickstoffadsorption weisen übereinstimmend einen Verlust an innerer Oberfläche des 1D-Materials auf. So weist das nach der Templatsynthese synthetisierte Material vor der Reaktion einen Wert von  $94 \text{ m}^2/\text{g}$  auf, nach der Reaktion sinkt der Wert auf  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die nach der Oxalatsynthese gewonnenen Proben weisen einen Wert von  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  auf. Die zugehörige Literatur zu dieser Materialsynthese enthält keinen Wert der BET-Oberfläche für das Oxid nach der katalytischen Testreaktion <sup>[4]</sup>. Die Ursache des Unterschieds in den Umsätzen liegen vermutlich in den textuellen Unterschieden der oxidischen Materialien. So ist die verwendete Synthese von großem Einfluss auf die erzielten Bildungsraten für DMC. Von Vorteil ist die Verwendung nanostrukturierter Materialien zu sehen, da sich auf diese Weise eine hohe innere Oberfläche und folglich eine große Zahl reaktiver Oberflächenzustände generieren lässt. Die erzielten Umsatzwerte beider Synthesemethoden liegen im Bereich der unter diesen Reaktionsbedingungen erreichbaren Maximalwerte. Diese könnten durch eine Verlagerung der Reaktion in die Gasphase gesteigert werden. Ziel ist dabei die mechanische Strapazierung im oxidischen Material zu reduzieren und damit die katalytische Aktivität zusätzlich gezielt weiter zu erhöhen <sup>[4]</sup>.

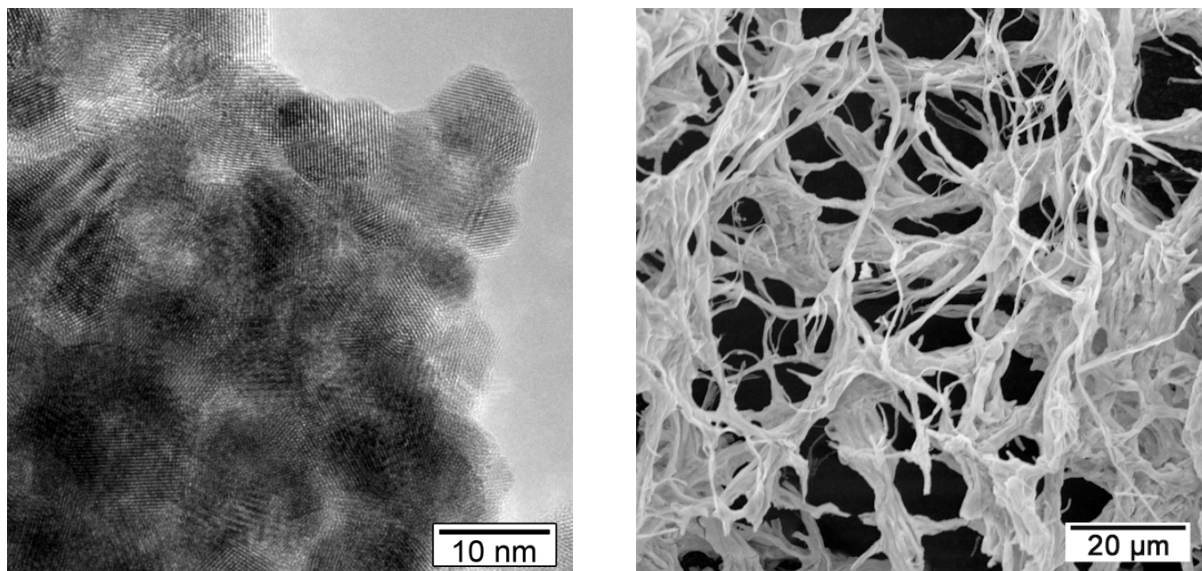


Abbildung 52: TEM- und SEM-Aufnahme des nanokristallinen Ceroxids vor der Untersuchung der katalytischen Aktivität. Es wurde zuvor über eine Templatsynthese unter Verwendung elektrogesponnener PMMA-Fasern aus anorganischer Sollösung und anschließender Plasmabehandlung nach Kalzinierung bei  $350^\circ\text{C}$  erhalten. Die linke TEM-Aufnahme zeigt, dass das Oxid durchgehend nanokristallin vorliegt. Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt  $5,4 \text{ nm}$ . Die SEM-Aufnahme (rechts) zeigt die mit Hilfe des Polymerfasertemplats generierte 1D Strukturierung innerhalb des oxidischen Schichtmaterials.

In Abbildung 52 ist eine TEM-Aufnahme des nach der Templatsynthese synthetisierten nanokristallinen Ceroxids gezeigt, wie es auch in den vorherigen Reaktionen verwendet wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich um ein nanokristallines Material handelt. Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt 5,4 nm.

Um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Struktur des Katalysators zu untersuchen, wurden XRD-Untersuchungen zu den oxidischen Materialien, vor und nach erfolgter Reaktion, durchgeführt. Abbildung 53 gibt nachfolgend die röntgenkristallographischen Daten des reinen Ceroxids aus der templatgesteuerten Synthese sowie der Oxalatfällung vor und nach Durchführung der katalytischen Aktivitätsmessungen wieder. Die Aufnahmen zeigen, dass durch die Reaktion keine Veränderung des Materials durch Verunreinigung vorliegt. Anhand der vorliegenden XRD-Daten liegt vor wie nach der Messung die kubische Phase des Ceroxids vor. Ebenso ist keine signifikante Abweichung der Reflexbreite zu beobachten, so dass eine Veränderung der Kristallitgröße auszuschließen ist <sup>[86]</sup>. Der nach Debye-Scherrer ermittelte Wert für die Kristallitgröße des mittels der Templatmethode hergestellten Ceroxids beträgt vor der Reaktion 5 nm.

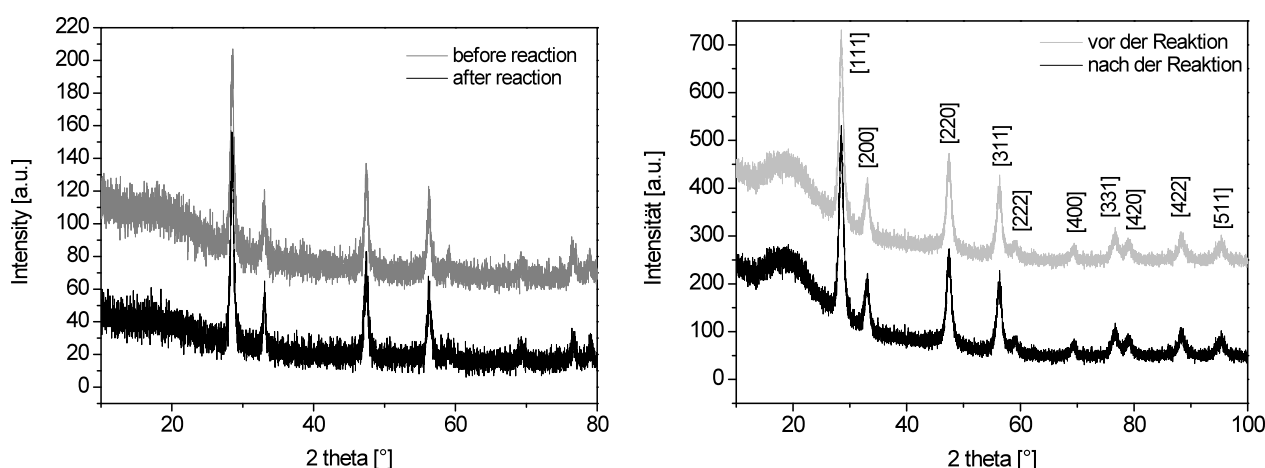


Abbildung 53: XRD-Spektren von Ceroxid. Die Proben wurden einer Vergleichsmessung zur Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität am Beispiel der Carboxylierungsreaktion von Methanol in flüssiger Phase unterzogen. Der linke Graph zeigt die charakteristischen Reflexe des reinen Ceroxids, welches nach der Oxalat-Gel-Methode hergestellt wurde. Der rechte Graph zeigt die röntgenographischen Daten zu dem nach Sol-Gel-Methode synthetisierten Ceroxids, jeweils vor und nach der betrachteten Carboxylierungsreaktion.

Abbildung 54 zeigt die TEM-Aufnahme des Ceroxids nach der Reaktion. Die Auswertung des Diffraktogramms nach Debye-Scherrer ergibt eine Kristallitgröße von 5,5 nm und steht damit im Einklang mit den elektronenmikroskopischen Auswertungen. Dort weist die ermittelte Kristallitgröße einem Wert von 5,2 nm auf. Ein Vergleich der Kristallitgröße des Oxids vor und nach der Reaktion zeigt, dass die Katalysatormaterialien ohne morphologische Veränderungen aus der Katalysereaktion hervorgehen.

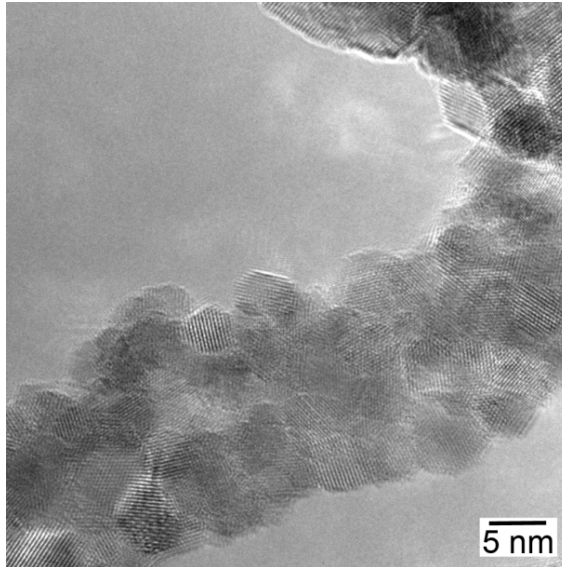


Abbildung 54: TEM-Aufnahme des nach einem Templatverfahren aus anorganischer Sollösung synthetisierten kalzinierten Ceroxids nach der DMC Synthesereaktion. Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogenannten Fasertemplats gewonnen.

Nachfolgend ist das Raman-Spektrum des nach der Templatsynthese hergestellten Ceroxid-Fasermaterials vor und nach der durchgeführten Aktivitätsmessung gezeigt (Abbildung 55). Das charakteristische Signal bei  $464\text{ cm}^{-1}$  stellt die sog.  $F_{2g}$  Mode (symmetrische Streckschwingung) dar und weist auf das Vorliegen des kubischen Fluorittyps hin. Dies steht im Einklang mit den zuvor dargestellten röntgenspektroskopischen Untersuchungen am Material (Abbildung 53) <sup>[89]</sup>.

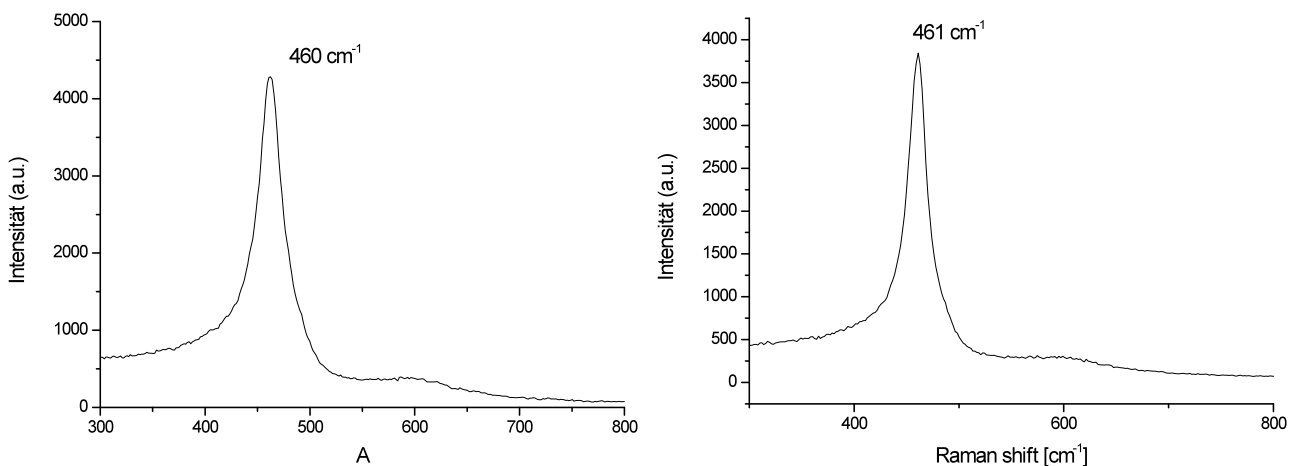


Abbildung 55: Raman Spektrum von Ceroxid,  $\text{CeO}_2$  (links: vor der Reaktion, rechts: nach der Reaktion). Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus cerhaltiger wässriger Sollösung unter Verwendung eines elektrogenannten Fasertemplats gewonnen und anschließend kalziniert ( $350^\circ\text{C}$ ).

Neben dem reinen Ceroxid wurden binäre Oxide durch Zusatz an Zirkonium ( $\text{Zr}^{4+}$ ) mittels identischer Synthesemethode hergestellt. Die Mohssche Härte von Ceroxid beträgt 5, die des Zirkoniumdioxids liegt bei 7-7,5 <sup>[114,115]</sup>. Ziel war es, die mechanische Stabilität des Oxids durch den gezielten Einbau des Metallions im Wirtsgitter des Ceroxids zu optimieren. Hierdurch soll das infolge thermischer Materialbelastung zu beobachtende

---

Sinterverhalten von  $\text{CeO}_2$  optimiert werden. Der Einbau von Zirkoniumionen in das Wirtsgitter des Ceroxids ist nach Raju et al. zusätzlich auch mit einer Optimierung der Sauerstoffspeicherkapazität verbunden <sup>[116]</sup>. Abbildung 56 zeigt die SEM-, Abbildung 57 die TEM-Aufnahme des binären Oxids der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Die Auswertung der TEM Aufnahmen ergibt eine Kristallitgröße von 5 nm.

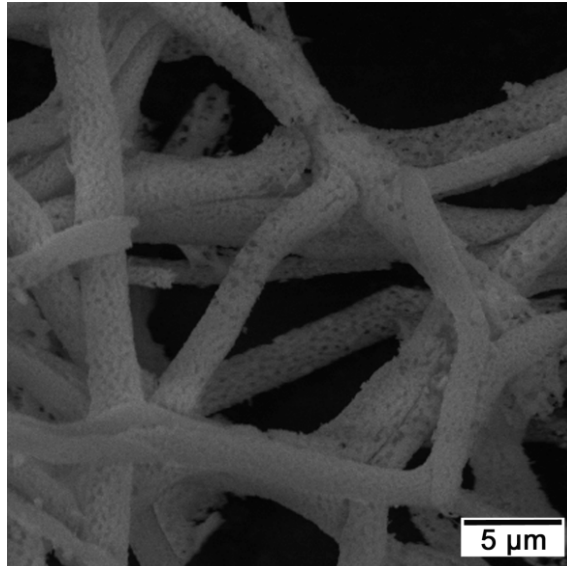


Abbildung 56: SEM Aufnahme des binären Oxids ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ) nach der Kalzinierung (750°C). Die Aufnahme zeigt die mittels Templatsynthese generierte 1D Strukturierung des oxidischen Materials.

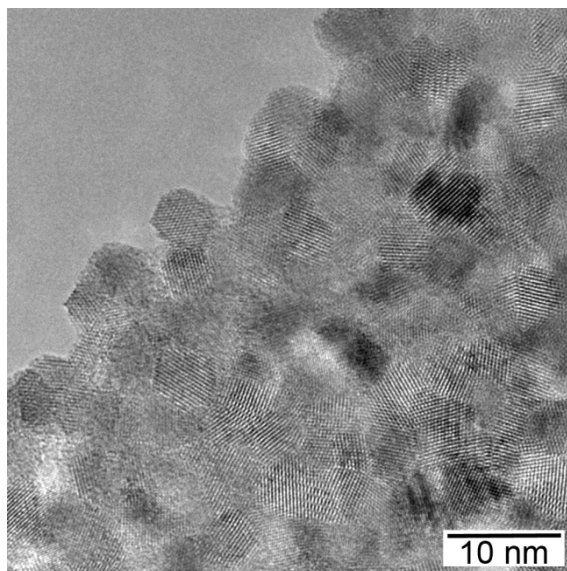


Abbildung 57: TEM-Aufnahme des binären Oxids ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ). Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese aus einem cer- und zirkoniumhaltigen Sol hergestellt und kalziniert (750°C). Es ist durchgehend kristallin (5 nm).

Abbildung 58 zeigt die zugehörigen Röntgendiffraktogramme der Mischphasen aus jeweils 50 Molprozent beider Kationen (links) bzw. 90 Molprozent Cerionen (rechts). Das entspricht einem Gewichtsanteil von 58,28 Prozent bzw. 93,2 Prozent Cer. Die charakteristischen Reflexe der kubischen Phase sind in beiden Proben vorhanden. Für



das Oxid der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  liegen diese Reflexe vergleichsweise zu höheren Werten verschoben vor. Bei einem Anteil von mehr als 60 Gewichtsprozenten Ceroxid kann, wie im Falle der zweiten Mischphase ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ), eine kubische Phase zugeordnet werden. Mit zunehmendem Anteil an Zirkoniumoxid kommt es nach der Vegardschen Regel für homogene, feste Lösungen zu einer Verschiebung der Reflexe und einer Angleichung der Reflexe an die des reinen Zirkoniumoxids [4,117]. Die Kristallitgröße nach Debye-Scherrer ergibt einen Wert von 5,0 nm. Dies steht im Einklang mit den zuvor diskutierten Resultaten aus den elektronenmikroskopischen Studien.

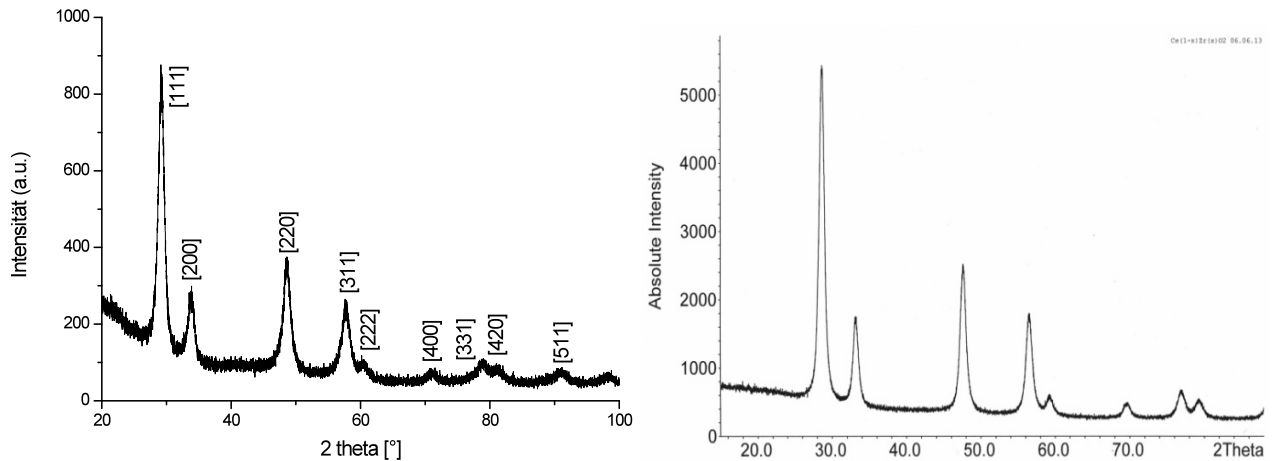


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramme binärer Oxide aus Ceroxid und Zirkoniumoxid; links: Cer und Zirkonium liegen im molekularen Verhältnis von 1:1 vor ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ), rechts: Cer und Zirkonium liegen im molekularen Verhältnis von 0,9:0,1 vor ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ). Die oxidischen Materialien wurden zuvor nach einer Templatsynthese aus einem cer- und zirkoniumhaltigen Sol hergestellt.

Abbildung 59 zeigt nachfolgend die Raman Spektren der beiden binären Oxide aus Ceroxid und Zirkoniumoxid. Untersucht wurden die Zusammensetzungen  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  und  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ . Deutlich zu sehen ist der Einfluss des steigenden Ceranteils im Strukturtyp. So liegt im Falle der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  das Hauptsignal der  $\text{F}_{2g}$  Bande bei  $468\text{ cm}^{-1}$  vor, welches dem des reinen kubischen Ceroxids ähnlich ist. Ergänzend zu den XRD Untersuchungen erfolgt der Nachweis des kubischen Fluorittyps. Deutlich zu erkennen ist der zunehmende Einfluss des kubischen Fluoritstrukturtyps außerdem mit steigendem Anteil des Ceroxids im Falle des binären Oxids der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ . Hier liegt lediglich das Hauptsignal bei  $464\text{ cm}^{-1}$  vor. Der relative Anteil an Cer wird zunehmend sichtbar. Dieses Hauptsignal dient dem Nachweis des Fluorittyps und weist auf die strukturelle Verwandtschaft mit der reinen kubischen Ceroxidphase hin [118].

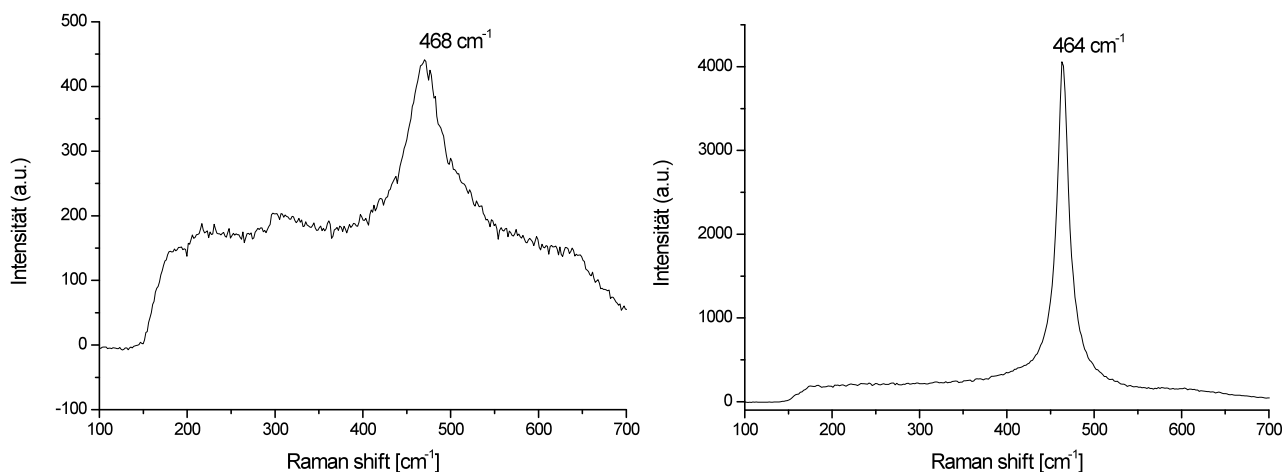


Abbildung 59: Raman Spektrum des binären Oxids (links:  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , rechts:  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ). Das oxidische Material wurde zuvor jeweils nach einer templatgesteuerten Synthese aus elektrogesponnenen Polymerfasertemplat unter Verwendung eines cer- und zirkoniumhaltigen Sols hergestellt und anschließend bei  $750^\circ\text{C}$  kalziniert.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität des DMC-Katalysators in Abhängigkeit vom Anteil an Zirkoniumoxid, wurden die zwei unterschiedliche binäre Mischoxide synthetisiert; zum einen wird das Oxid der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  hergestellt, welches 71,43 Gewichtsprozent Cer aufweist, zum anderen wird eine Zusammensetzung nach der Summenformel  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  mit einem Anteil von 58,11 Gewichtsprozent Cer synthetisiert. Aus den durchgeführten Versuchsmessungen ergibt sich für  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  ein Umsatz zu 0,54 Massenprozent an DMC. Für die Zusammensetzung von  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  ergeben sich 0,66 Massenprozent an Produkt. Vergleicht man diese Werte des Umsatzes mit denen des reinen Ceroxids (0,47 Massenprozent), so ist eine Zunahme der Katalysatoraktivität mit zunehmendem Anteil an Zirkonium zu erkennen. Zurückgeführt werden kann dieses Ergebnis auf die infolge des Einbaus von  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen (extrinsische Defekte) erfolgende zunehmende Konzentration von Sauerstoffvakancen. Abbildung 60 zeigt die Abhängigkeit des zu erzielenden Massenanteils an DMC (und damit der Aktivität der Katalysatoren) von der Reaktionstemperatur für unterschiedliche Zusammensetzungen von binären Mischoxiden. Nach Claus et al. kommt es mit steigender Temperatur zuerst zu einem Anstieg der Reaktivität nach Arrhenius. Bei höheren Temperaturen wird weniger Dimethylcarboxylat gebildet. Am Maximum der jeweiligen Isothermen wird die thermodynamisch maximal erzielbare Menge an Dimethylcarboxylat gebildet<sup>[4]</sup>.



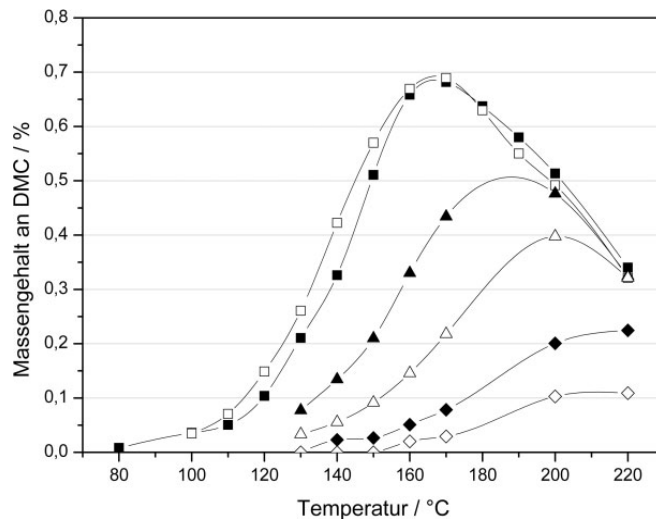


Abbildung 60: Graphische Auftragung des nach der Reaktion erzielten Massengehalts an DMC in Abhängigkeit von der gewählten Prozesstemperatur nach Claus et al. [4]. Dargestellt ist der Einfluß der Temperatur bei der Synthese von DMC an Mischoxidkatalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung der allgemeinen Formel  $x\text{CeO}_2\text{-}y\text{ZrO}_2$  ( $y=100\text{-}x$  Gew.-%) mit  $X=100$  (■),  $80$  (□),  $60$  (▲),  $40$  (△),  $20$  (◆) und  $0$  Gew.-% (◇)

Betrachtet man die erzielten Resultate nach Claus et al., so wird deutlich, dass bei der eingestellten Prozesstemperatur von  $150^\circ\text{C}$  für reines Ceroxid ein Wert von  $0,5$  Gewichtsprozent an DMC zu erreichen ist. Dieser Wert bezieht sich auf die unter Messung der über die Oxalatmethode hergestellten Katalysatormaterialien erhaltenen Resultate. Die nach der Templatmethode synthetisierte Probe weist für reines Ceroxid mit  $0,47$  Gewichtsprozent DMC einen vergleichbar hohen Wert auf, die katalytische Aktivität ist somit vergleichbar.

Im Falle der binären Oxide ergibt sich für die nach der Templatmethode synthetisierte Probe der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$  (das entspricht einem Massenanteil von  $71,4\%$  Cerionen) ein Umsatz zu  $0,54$  Massenprozent an DMC. Ein Vergleich der nach Claus et al. erzielten Werte für einen Ceranteil von  $80$  bzw.  $60$  Massenprozent Cerionen je Formeleinheit sollte im Bereich von  $0,2$  bis  $0,57$  Massenprozent an Produkt liegen. Der letztere Wert, welcher den erzielten Maximalwert der Referenzprobe gleicher Zusammensetzung darstellt, kann somit nahezu erreicht werden. Auch hier ist somit eine vergleichbare Katalysatoraktivität unter Verwendung der Templatmethode erzielt worden. Die zweite Probe der Zusammensetzung  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (entspricht einem Massenanteil von  $58\%$  Cerionen) erzielte in der Messung einen Gleichgewichtsumsatz von  $0,66$  Gewichtsprozent Dimethylcarbonat. Ein Vergleich mit der Literatur von Claus et al. zu Proben der Oxalatmethode weist für binäre Oxide mit einem Anteil von  $40$  bis  $60$  Massenprozent  $\text{Ce}^{4+}$  einen Bereich von  $0,1$  bis  $0,22$  Massenprozent an Produkt (DMC) aus. Der Umsatz nahe des Gleichgewichts kann somit durch die mittels Templatverfahren synthetisierten Oxide gesteigert werden. Die erhöhte Aktivität der nach der Templatmethode synthetisierten binären Oxide zeigt den Einfluss des Zirkonium einbaus auf die Ceroxidgitterstruktur. BET-Messungen zur Stickstoffadsorption an dem binären Oxid ergeben eine innere Oberfläche von  $30\text{ m}^2/\text{g}$ . Im Vergleich zum reinen Ceroxid

beträgt die Oberfläche somit ein Drittel des Wertes. Dies deutet auf eine kompakte Strukturierung hin <sup>[116]</sup>. Nach der Literatur von Claus et al. weisen die mittels Oxalatfällung synthetisierten binären Mischoxide in unterschiedlichen Zusammensetzungen BET-Oberflächen von 34 bis 38 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> auf [chemie technik ing. 2011]. Die Werte der Oberfläche sind mit denen der hier untersuchten binären Oxide des Templatverfahrens vergleichbar. Daher ist wie bereits für das reine Ceroxid diskutiert, ein Einfluss der Synthese auf die Bildungsrate des Dimethylcarboxylats zu berücksichtigen.

Zusätzlich wurden IR-Untersuchungen im NIR-Bereich für das binäre Oxid der allgemeinen Zusammensetzung Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0,5; 0,9) durchgeführt (Abbildung 61). Obertonschwingungen und Kombinationsschwingungen der Streckschwingungen von molekularen Oberflächengruppen wie H<sub>2</sub>O und OH sind vorhanden. Die zwei Vibrationsschwingungen bei 6960 und 5168 cm<sup>-1</sup> im NIR-Bereich der Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Probe werden den zugehörigen Oberton- und Kombinationsschwingungen zugeordnet <sup>[119]</sup>. Im Vergleich mit den NIR-Spektren des reinen Ceroxids sowie des reinen Zirkoniumoxids ist zu erkennen, dass es sich bei den untersuchten Phasen in Übereinstimmung mit den XRD-Untersuchungen um Mischoxide handelt. Die Mischoxide weisen je nach Verhältnis der Kationen Ce<sup>4+</sup> und Zr<sup>4+</sup> charakteristisch Signallagen beider Oxidanteile auf. Die vorliegenden Signalintensitäten im NIR Bereich zwischen 5100 cm<sup>-1</sup> und 7000 cm<sup>-1</sup> werden stark von dem vorhandenen Gehalt an oberflächenadsorbierten OH-Gruppen und Wasserspuren beeinflusst <sup>[119]</sup>.

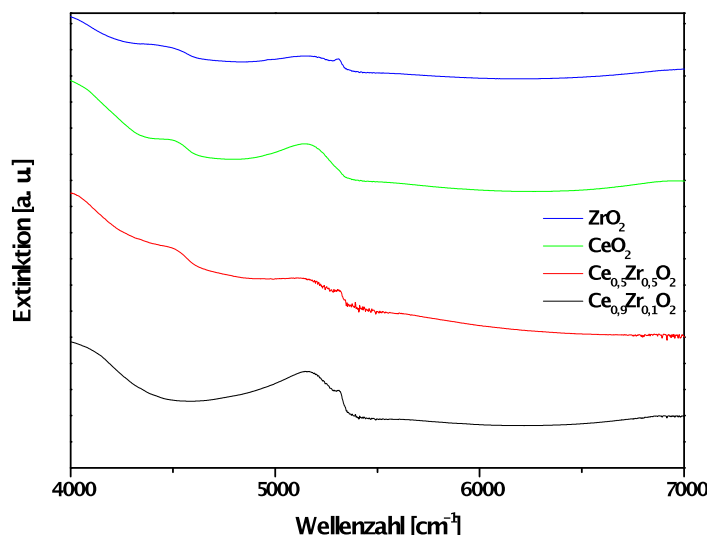


Abbildung 61: NIR Spektren des binären Oxids (Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, x = 0,5; 0,9). Das oxidische Material wurde zuvor jeweils nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines cer- und zirkoniumhaltigen Sols hergestellt und anschließend bei 750°C kalziniert.

Die Verwendung von Siliziumdioxid als Trägermaterial wurde zur Synthese eines ternären Oxids der Zusammensetzung SiO<sub>2</sub>/Ce<sub>0,13</sub>Zr<sub>0,87</sub>O<sub>2</sub> eingesetzt. In einem ersten Syntheseschritt erfolgt die Herstellung eines Kompositmaterials aus Siliziumdioxid auf Polystyrolfasern. Diese wurden zuvor mittels Elektrosponnen aus einer Lösung gewonnen. Mittels eines Stöber-Prozesses wurde dann das Siliziumdioxid auf das Fasertemplat

---

aufgebracht. Anschließend erfolgt die Benetzung des Kompositmaterials mit einer organischen Sollösung. Diese beinhaltet jeweils ein Cer- und Zirkoniumsalz. Mittels Sprüh-Beschichtung wird das organische Sol auf das Komposit aus Siliziumdioxid und Polymerfasern aufgebracht und nachfolgend kalziniert. Durch die Entfernung des Polymerfasertemplats wird das rein oxidische Material erhalten. Die für die im Folgenden diskutierte Probe erhaltene BET-Oberfläche aus der entsprechenden Stickstoffadsorption ergibt einen Wert von  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  für das kalzinierte ternäre Mischoxid.

Abbildung 62 zeigt die zugehörige SEM-Aufnahme des ternären Oxids. Deutlich zu erkennen ist die Hohlfaserstruktur, welche durch Verwendung des Fasertemplats aus Polystyrol im Material generiert wurde. Der Faserdurchmesser liegt bei  $2,9 \text{ }\mu\text{m}$ .

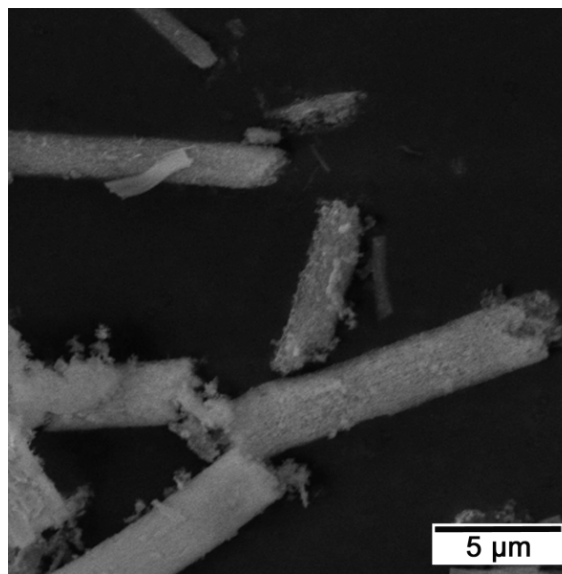


Abbildung 62: SEM Aufnahme des ternären Oxids, bestehend aus Siliziumdioxid als Trägermaterial und darauf abgeschiedenem Mischoxid aus Ceroxid und Zirkoniumoxid ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ ). Das Material wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines Stöbersols hergestellt und anschließend kalziniert ( $750^\circ\text{C}$ ). Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die aufgrund der Verwendung des Fasertemplats im Material generierte 1D Strukturierung.

Abbildung 63 zeigt nachfolgend die zugehörigen TEM-Aufnahmen des quasi-ternären Oxids. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen ergibt eine durchschnittliche Kristallitgröße von  $9,5 \text{ nm}$ . In der linken Abbildung ist der Verbund der Stöberkugeln zu erkennen, aus welchem die Hohlfaserstruktur aufgebaut wird. Deren durchschnittlicher Partikeldurchmesser beträgt  $152 \text{ nm}$ . Das aufgetragene Sol aus Cer- und Zirkoniumsalz lagert sich, wie im rechten Bild zu sehen, zwischen den Kugeln ab und fungiert als Verbindung zwischen den einzelnen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln.

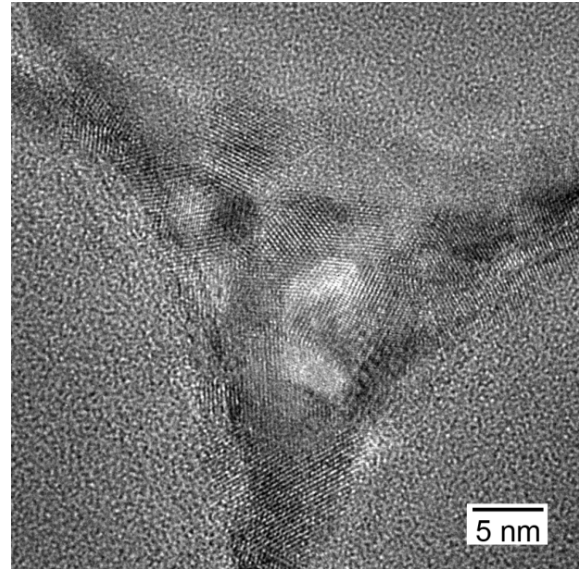
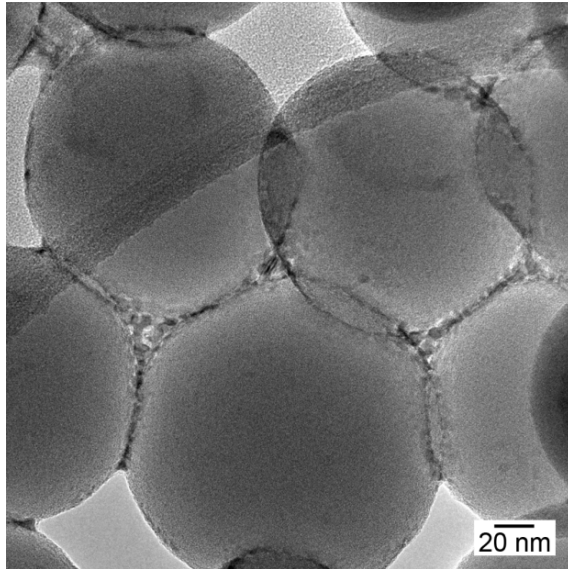


Abbildung 63: TEM-Aufnahmen zum kalzinierten ternären Oxid, bestehend aus dem als Trägermaterial verwendeten Siliziumdioxid und einem darauf abgeschiedenen binären Oxid von Cer- und Zirkoniumoxid ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ). Die linke Aufnahme zeigt die Packung der amorphen Silikapartikel. Diese wurden mittels Stöberprozess synthetisiert. Der Durchmesser der Stöberpartikel beträgt 152 nm. In der rechten Aufnahme ist das kalzinierte Oxid gezeigt. Zwischen den als Templatform verwendeten Silikapartikeln wurde nach dem Stöberprozess ein organisches Sol mittels Sprüh-Beschichtung aufgebracht. Dieses Sol setzt sich während der Templatsynthese zwischen den zuvor hergestellten Stöberkugeln ab und stärkt deren Verbund in Form eines Haftmittels. Die durchschnittliche Partikelgröße des binären Oxids aus Cer- und Zirkoniumoxid nach der abschließenden Kalzinierung beträgt 9,5 nm.

Die Synthese stellt den Versuch dar, die mechanische Stabilität und die Aktivität im Vergleich zu der des reinen Ceroxids bzw. des binären Oxids weiter zu optimieren. Jedoch konnte, höchstwahrscheinlich aufgrund des hohen Anteils von Siliziumdioxid als Trägermaterial, keine messbare Umsetzung von Methanol zu DMC nachgewiesen werden. Abbildung 64 zeigt die röntgenographische Untersuchung des Oxids  $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ . Das  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial liegt nach seiner Herstellung amorph vor. Die zirkoniumreiche feste Lösung ist in einem Bereich zwischen 450–1000°C stabil. Wie bereits in der Literatur beschrieben, bilden die Dubletts  $[002]/[200]$  und  $[202]/[220]$  einen Hinweis auf die tetragonale Phase <sup>[120]</sup>. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Synthesetemperatur von 750°C. Nach Angaben der Literatur weist die tetragonale  $\text{ZrO}_2$  Phase eine Stabilität im Bereich von 450-1000°C auf. Die Bestimmung der Kristallitgröße nach Debye-Scherrer ergibt einen Wert von 10,5 nm. Dies steht im Einklang mit den obigen Resultaten der Auswertung elektronenmikroskopischer Aufnahmen.

Abbildung 65 zeigt das zugehörige Ramanspektrum des kalzinierten ternären Oxids. Sechs Raman-aktive symmetrische Schwingungen ( $A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$ ,  $3E_g$ ) sind Zirkoniumoxid zuzuordnen. Dem kubischen Ceroxid ist eine  $F_{2g}$  Mode bei  $466\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen <sup>[118]</sup>.

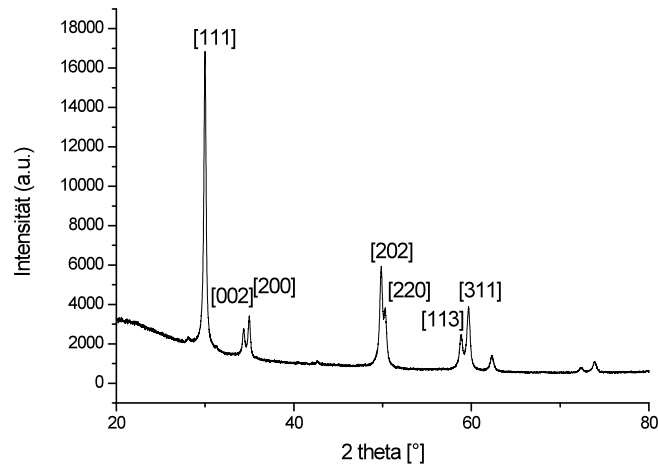


Abbildung 64: Röntgendiffraktogramm des kalzinierten ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ )<sup>[118]</sup>.

Die Bande um  $466\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{F}_{2g}$  Raman-aktiven Mode der Fluorit-Struktur kann als symmetrische Atmungsbande der Sauerstoffatome angesehen werden, welche ein Cerion umgeben<sup>[121]</sup>. Die Bande bei  $620\text{ cm}^{-1}$  kann einer zweifach entarteten longitudinalen Schwingung des Ceroxids zugeordnet werden und wird dem Vorliegen von Sauerstoffvakanz innerhalb des Ceroxidgitters zugeordnet<sup>[121]</sup>. Die im Vergleich zu reinem Ceroxid zunehmende Bandenbreite sowie die Verschiebung können dem Vorliegen von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  Phasen zugeordnet werden<sup>[120]</sup>. Die Intensität der Ramanbanden des Mischoxids aus Cer- und Zirkoniumoxid wird durch mehrere Parameter beeinflusst. Hierzu zählen die Korngröße und die Morphologie. Die Anwesenheit einer Bande bei  $310\text{ cm}^{-1}$  kann der Diffusion von Sauerstoffatomen aus ihrer ursprünglichen idealen Gitterposition im Fluoritgitter zugeordnet werden<sup>[122]</sup>. Sechs Ramanbanden, fünf bei  $146$ ,  $263$ ,  $313$ ,  $459$ , und  $630\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine Schulter bei ca.  $560\text{ cm}^{-1}$ , belegen das Vorliegen der stabilen tetragonalen Phase<sup>[118]</sup>.

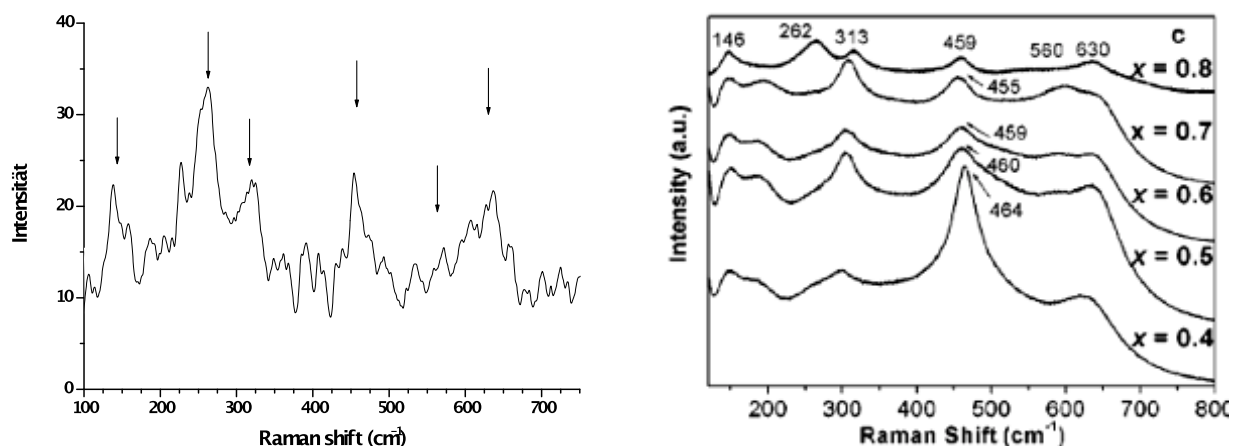


Abbildung 65; links: Raman-Messung des ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ). Es sind sechs Raman-Moden zu erkennen. Die sechs Ramanbanden, fünf bei  $146$ ,  $263$ ,  $313$ ,  $459$ , und  $630\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine Schulter bei ca.  $560\text{ cm}^{-1}$ , zeugen von der stabilen tetragonalen Phase<sup>[105]</sup>, rechts: Vergleichsspektren zu verschiedenen Mischverhältnissen von  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$  in Mischoxiden<sup>[118]</sup>.

Zusätzlich wurde eine IR-Untersuchung im NIR-Bereich für das ternäre Oxid der Zusammensetzung  $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$  im Vergleich mit den reinen Oxiden,  $\text{CeO}_2$  und



ZrO<sub>2</sub>, durchgeführt (Abbildung 66). Obertonschwingungen und Kombinationsschwingungen der Streckschwingungen von molekularen Oberflächengruppen wie H<sub>2</sub>O und OH sind vorhanden. Die zwei Vibrationsschwingungen bei 6960 und 5168 cm<sup>-1</sup> im NIR-Bereich der Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Probe werden diesen Oberton- und Kombinationsschwingungen zugeordnet. Die vorliegenden Signalintensitäten im NIR Bereich werden stark von dem vorhandenen Gehalt an oberflächenadsorbierten OH-Gruppen und Wasserspuren beeinflusst. Die Signallage ist für das Mischoxid aus Ceroxid und Zirkoniumoxid gegenüber denen des reinen Ceroxids sowie des reinen Zirkoniumoxids verschoben. Dies deutet auf das Vorliegen einer dazu unterschiedlichen Oxidphase, wie sie im SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> vorliegt hin <sup>[119]</sup>.

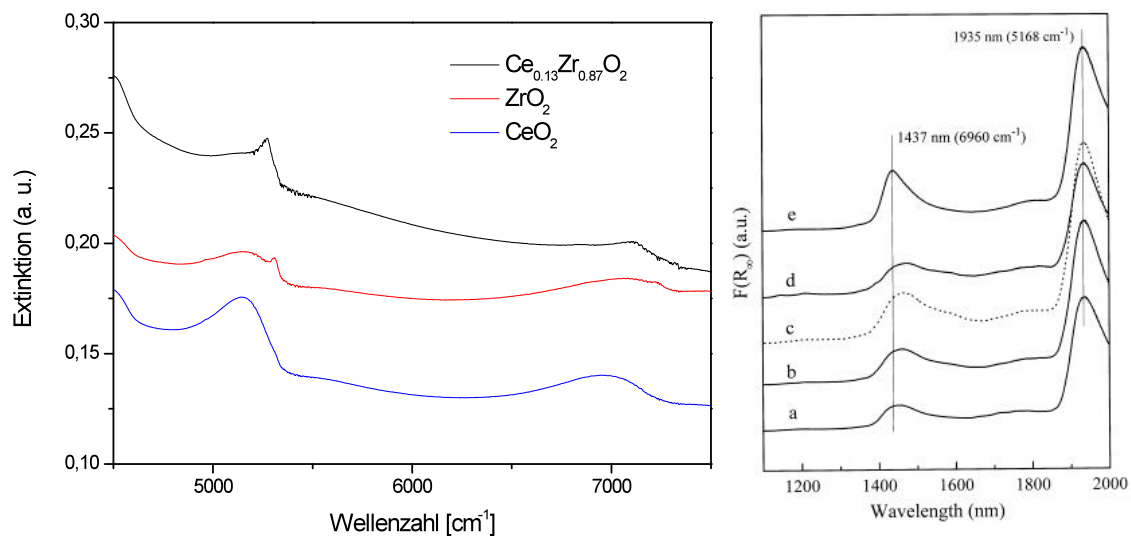


Abbildung 66; oben: Vergleich der NIR-Spektren von ternärem Oxid (SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>), reinem Ceroxid (CeO<sub>2</sub>) und reinem Zirkoniumoxid (ZrO<sub>2</sub>) im Bereich von 4500-7500 cm<sup>-1</sup>. Das ternäre Oxid wurde zuvor über eine mehrstufige Synthese aus einem faserförmigen Templat durch einen nachfolgenden Stöberprozess sowie das Auftragen einer Sollösung und anschließender Kalzinierung (750°C) gewonnen; unten: NIR-Vergleichsspektrum <sup>[119]</sup>.

Um weitere elementspezifische Informationen zu erhalten, wurden zusätzlich EFTEM-Untersuchungen (engl.: *element-filtered transmissions electron microscopy*) durchgeführt. Abbildung 67 a) zeigt ein Hellfeldbild der Probe des ternären Oxids. Die Abbildung 67 b)-d) zeigen die elementspezifisch eingefärbten Teilbereiche der untersuchten Probe. In Abbildung 67 b) ist die Elementverteilung von Ce rot eingefärbt, in Abbildung 67 c) ist die Elementverteilung von O blau eingefärbt und in Abbildung 67 d) ist die Elementverteilung von Zr gelb eingefärbt. Die Untersuchung des Sauerstoffanteils ergibt eine homogene Verteilung über die untersuchten Silikapartikel.



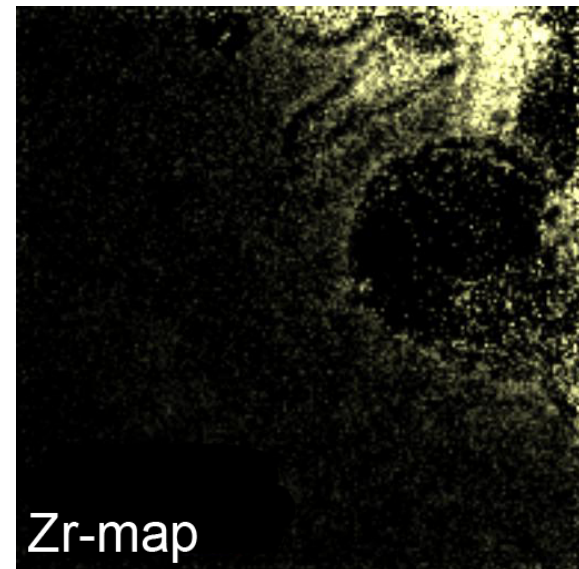
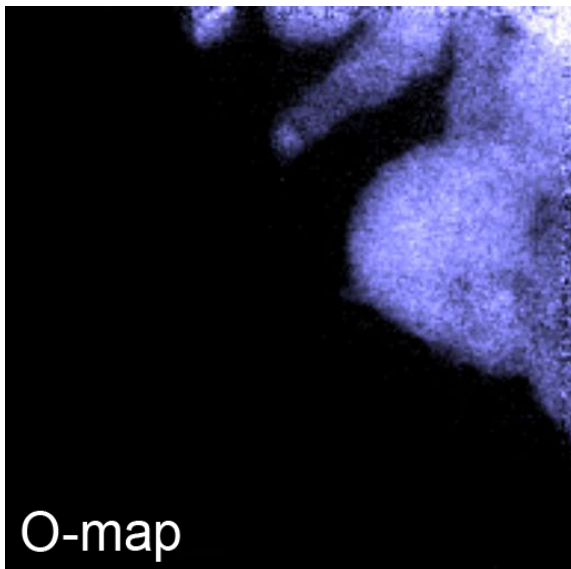
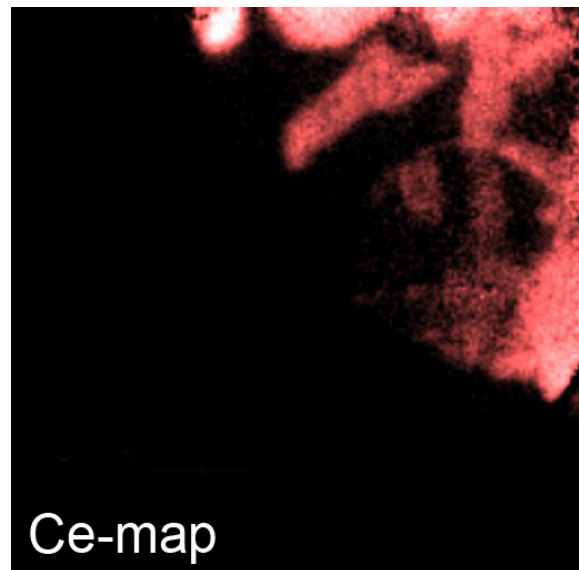
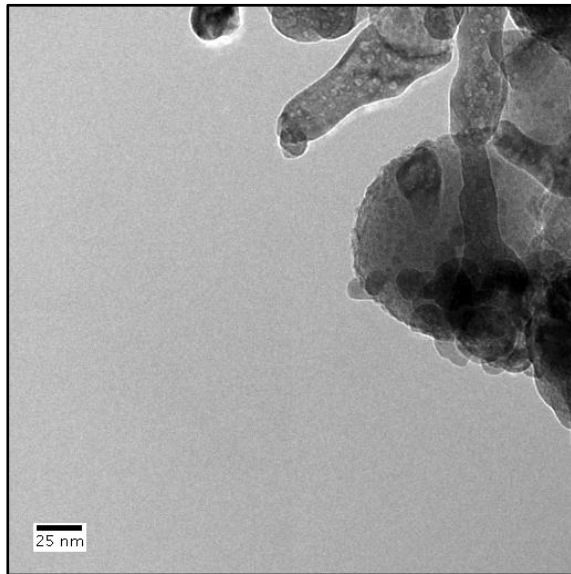


Abbildung 67: BF-TEM-Aufnahmen des quasi-ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ). Das Trägermaterial wurde nach einem Stöberprozess auf einem Polymerfasertemplat hergestellt und dann nach Auftragen eines anorganischen Sols bei  $750^\circ\text{C}$  kalziniert. Deutlich zu erkennen ist die charakteristische Form der Stöber-Kugeln aus reinem Siliziumoxid in Abbildung (a). Die Abbildungen b)-d) zeigen die elementspezifisch eingefärbten Teilbereiche der untersuchten Probe.

Da das Auflösungsvermögen der EFTEM-Untersuchung nicht ausreicht, um zu untersuchen ob es sich, wie aus den Raman-Untersuchungen zu erwarten, um eine Mischphase der Formel  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  oder zwei nebeneinander vorliegenden Phasen  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  handelt, wurden zusätzlich hochauflösende EDS-Linienprofile im STEM-Modus erstellt. Abbildung 69 zeigt die HAADF-STEM Aufnahme (high-angle annular dark-field imaging, scanning transmission electron microscopy) der qualitativen Untersuchung, sowie ein EDS-Spektrum der Probe. Aus dem z-Kontrast des HAADF-Bildes kann man entnehmen, dass die schweren Elemente wie Cer und Zirkonium sich in geringer Konzentration auf den Kugeln, als vielmehr zwischen ihnen, befindet. Das EDS-Bild über die gesamte Probe (Abbildung 68, rechts) zeigt sowohl die Anwesenheit von Cer, als auch von Zirkonium.

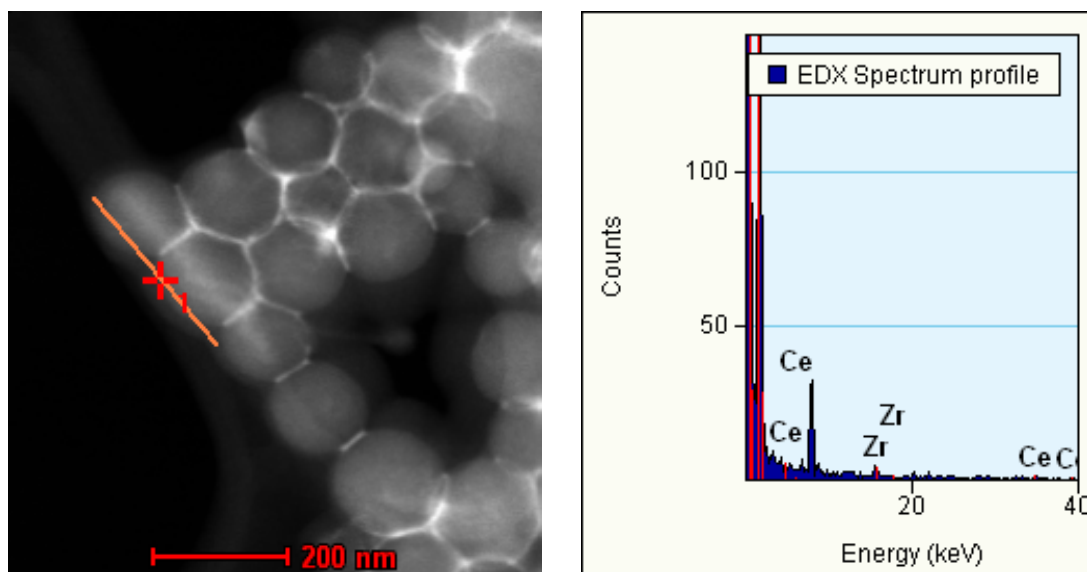


Abbildung 68: HAADF-STEM Aufnahme (links) und EDS Übersichtsspektrum (rechts) des quasi-ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ). Zur qualitativen Analyse der Elementverteilung wurde, wie in der linken Aufnahme dargestellt, ein *line scan* über eine Länge von 200 nm durchgeführt und so der lokale Anteil jedes Elements ermittelt. Die rechte Aufnahme des zugehörigen EDS-Spektrums weist die vorhandenen Anteile von Cer und Zirkonium im Bereich zwischen den Silikapartikeln nach. Das ternäre Oxid wurde zuvor über eine mehrstufige Synthese aus einem faserförmigen Stöbertemplat durch Auflösen einer Sollösung und anschließender Kalzinierung ( $750^\circ\text{C}$ ) gewonnen.

Um im Weiteren eine Information über die Elementverteilung zu erhalten, wurde entlang der in Abbildung 68 gezeigten Linie ein Linienprofil über 300 nm mit 60 Scanpunkten aufgenommen. Abbildung 69 zeigt die elementspezifischen EDS-Linienprofile als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen. Aus den silizium- und sauerstoffspezifischen Untersuchungen in Abbildung 69 a) und b), geht hervor, dass es sich bei den Kugelstrukturen um Siliziumdioxid handelt, da die Linienprofile eine hohe Intensität bezüglich Silizium und Sauerstoff an den Stellen der Kugeln zeigen. Für Zirkonium (Abbildung 69 c)) ist eine Erhöhung der Signalintensität an den Stellen zwischen den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln festzustellen. Für die Verteilung des Cers in Abbildung 69 d) gilt das gleiche. Auch dort ist die Hauptsignalintensität zwischen den einzelnen Kugeln zu beobachten.

Entlang der in der Aufnahme markierten Scanlinie wurde der elementspezifische Anteil des jeweiligen Elements bestimmt und als räumlich lokalisierter Anteil quantifiziert. Die folgenden elementspezifischen Kurven der EDS-Messungen geben Auskunft über die Abscheidungsrate des Sols auf und zwischen den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln. Hierbei ist ersichtlich, dass das Sol die Bereiche zwischen den Kugeln vollständig benetzt und auf den Kugeloberflächen in geringem Anteil vorliegt.

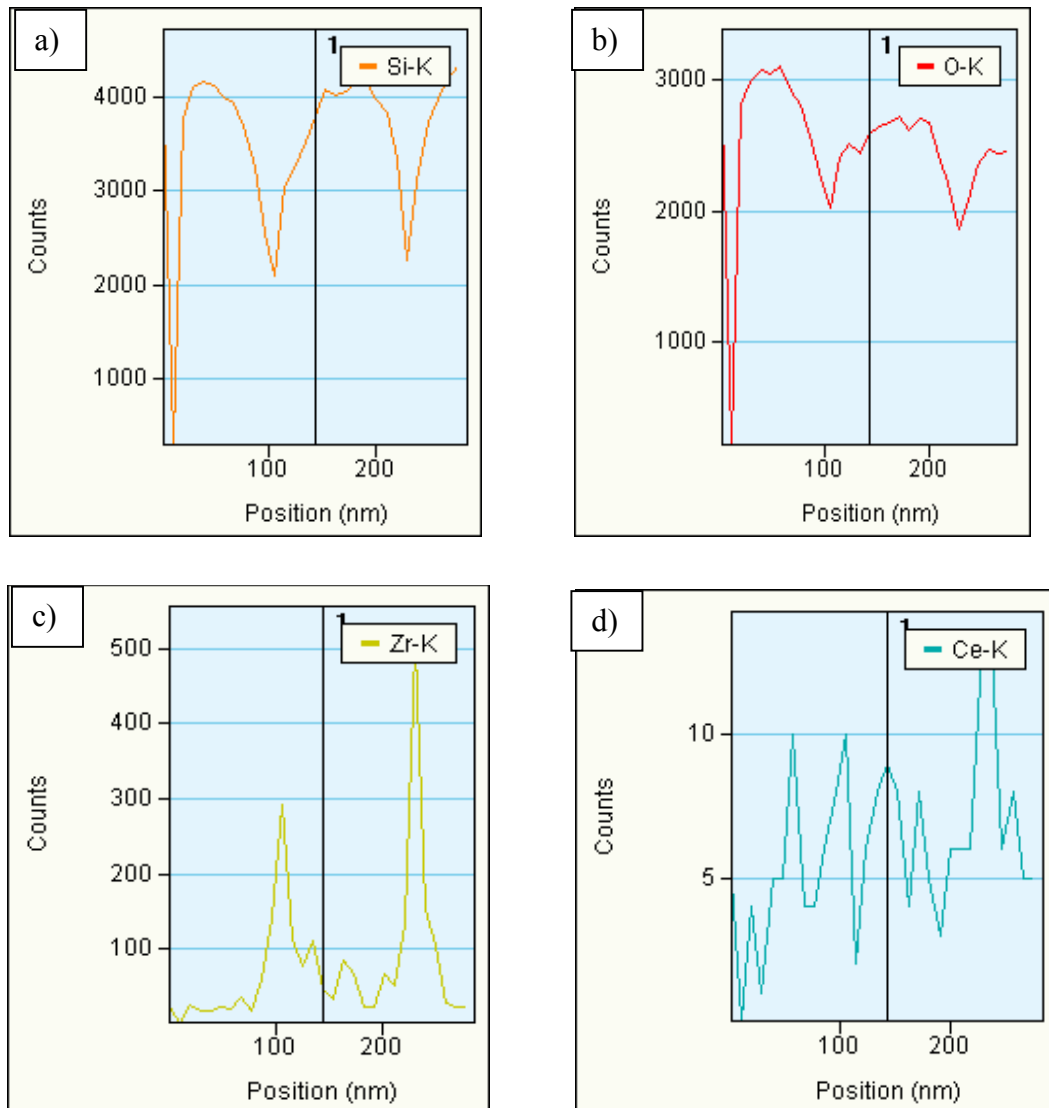


Abbildung 69: Selektive EDS Linienprofile für Silizium (Si), Sauerstoff (O), Zirkonium (Zr) und Cer (Ce) entlang des im STEM-Modus untersuchten Probenabschnitts. Die Spektren zeigen den jeweiligen Anteil eines Elements in Abhängigkeit von dem untersuchten Flächenabschnitt auf der Probenoberfläche als Positionsangabe in Nanometern.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen der EDS-Messungen ist die geringe Umsatzrate von Methanol an ternärem Oxid verständlich. Bedingt durch die geringe Oberflächenbenetzung der  $\text{SiO}_2$ -Kugeln mit der katalytisch aktiver Ce/Zr-Komponente findet eine Umsetzung zu Dimethylcarboxylat nur in geringerer Menge statt. Die geringfügige Benetzung des Siliziumdioxids mit der Ce/Zr-Komponente ist in einer schlechten Benetzung der  $\text{SiO}_2$ -Kugeln während des Aufsprühens der Sollösung bei der Herstellung des ternären Oxides zu vermuten. Der Umsatz ist mit einer Verbesserung des Benetzungsverhaltens während der Solbeschichtung zu erhöhen.

---

#### **4.4. Ergebnisse und Diskussion zur sauerstoffsensitiven Widerstandsmessungen an ein- und zweidimensional strukturiertem nanokristallinem Ceroxid**

Zur Untersuchung der sensorischen Aktivität ceroxidbasierter nanokristalliner Materialien wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Synthesemethoden zur Herstellung von ein- sowie zweidimensionalen ceroxidbasierten Oxidstrukturen angewandt. Ziel ist die Bestimmung des Einflusses von Synthesemethode sowie stofflichen Parametern, wie beispielsweise der Kristallitgröße und Mikrostrukturierungen, auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der sensorisch aktiven Schicht sowie die Qualität der erhaltenen Sensorantwort nach Zugabe von Sauerstoff als Analytgas. Die Wahl von nanostrukturierten Schicht- bzw. 1D Materialien verbindet den Vorteil eines großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen mit den größenabhängigen elektronischen n-Typ Halbleitereigenschaften des kubischen Ceroxids ( $\text{CeO}_2$ ). Hierbei soll die gezielte Funktionalisierung der Oberfläche des keramischen Materials mittels Metalldotierung untersucht werden. Das Einbringen extrinsischer Fehlstellen in das Wirtsgitter von Ceroxid kann die Konzentration an Sauerstoffleerstellen erhöhen und damit die Sensitivität des Sensors bezüglich Sauerstoff als verwendetem Analytgas optimieren. Desweiteren ist durch den Sauerstofftransport innerhalb der sensorisch aktiven Schicht eine gezielte Verbesserung der zu erzielenden Sensorantwort möglich <sup>[123,124]</sup>.

Neben oxidischen Halbleitermaterialien wie Titandioxid, Zinn- oder Zinkoxid sowie Galliumoxid ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), stellt reines wie dotiertes nanokristallines Ceroxid aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften ein Sensormaterial dar <sup>[125]</sup>. Als nanoskalige oxidische Materialien sind Sensoren auf Basis linearer bzw. schichtigförmiger Ceroxidstrukturen auf einem isolierenden Substrat, wie dem im folgenden verwendeten Aluminiumoxid, der Gruppe der sogenannten Chemoresistoren zuzuordnen. In Form polykristalliner dicker oder dünner Schichten weist Ceroxid im Hochtemperaturbereich oberhalb  $600^\circ\text{C}$  n-Typ Halbleiterverhalten auf <sup>[90]</sup>. Von Vorteil für eine technische Anwendung sind seine thermische Stabilität, die hohe Kapazität der Sauerstoffspeicherung und -freisetzung sowie das schnelle Redoxgleichgewicht zwischen den beiden Oxidationszuständen,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . Seine einzigartigen multifunktionellen Eigenschaften wie beispielsweise seine mechanische Härte, sowie seine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit machen Ceroxid daher zu einem Sensormaterial für Anwendungen im Hochtemperaturbereich zwischen  $400$  und  $1000^\circ\text{C}$  <sup>[90,126,127]</sup>. Die Optimierung der Sensorantwort ist von großer Bedeutung für eine potentielle Anwendung im Bereich der Fahrzeugsensorik. Hierdurch ist eine Senkung der Emissionswerte, bei gleichzeitiger Steigerung der Motorleistung möglich. Werte der Sensorantwort von unter 10 Millisekunden machen es möglich, die Verbrennungsprozesse in jedem Zylinder einzeln kontrollieren zu können. Hierbei ist eine Kristallitgröße von weniger als 100 Nanometern einzuhalten, um die Reproduzierbarkeit der erzielten Sensorantwort sicherzustellen <sup>[128]</sup>. Reaktionen an den Korngrenzen sowie eine anisotrope Verteilung der Ladungsträger innerhalb des oxidischen Halbleiters ermöglicht die gezielte Modifikation der Redoxchemie des Ceroxids ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ) <sup>[129]</sup>.

Im Folgenden werden die verschiedenen ceroxidbasierten Halbleitermaterialien auf ihre sauerstoffsensitiven Eigenschaften untersucht und die Ergebnisse anschließend zusammenfassend diskutiert. Ziel ist die Optimierung der Sauerstoffsensitivität sowie eine optimierte Einstellung der Sensorantwort. Hierbei spielt auch die Materialsynthese sowie die Präparation des Chemosensors eine entscheidende Rolle in der gezielten Steuerung der Aktivität der sensorisch aktiven Schicht.

### Bestimmung des optimalen Temperaturbereichs sauerstoffsensitiver

Zur Gewährleistung einer reproduzierbaren Widerstandsmessung ist beispielsweise eine möglichst konstante Prozesstemperatur einzustellen. Die Temperatur beeinflusst die Konzentration der Ladungsträger im sensoraktiven Material und folglich auch dessen elektrische Leitfähigkeit <sup>[77]</sup>. Daher wurde die gesamte Sensoranlage an den Gaszuleitungen und über den Bereich der eigentlichen Messzelle mit Hilfe eines Heizbandes auf 100°C vorgeheizt, um mögliche Temperaturschwankungen zwischen Messzelle und Gasströmen zu reduzieren. Anschließend wurde eine zuvor präparierte Probe reinen Ceroxids zur Einstellung des Temperaturbereichs verwendet. Die Untersuchung der sensorischen Aktivität erfolgt durch die Zufuhr des als Analytgas verwendeten Sauerstoffs. Betrachtet man ein halbleitendes Oxid, kommt es zu einer selektiven Reaktion zwischen Analytgas und sensoraktivem Material (Ceroxid) an dessen Oberfläche. In Abbildung 70 ist die Messung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

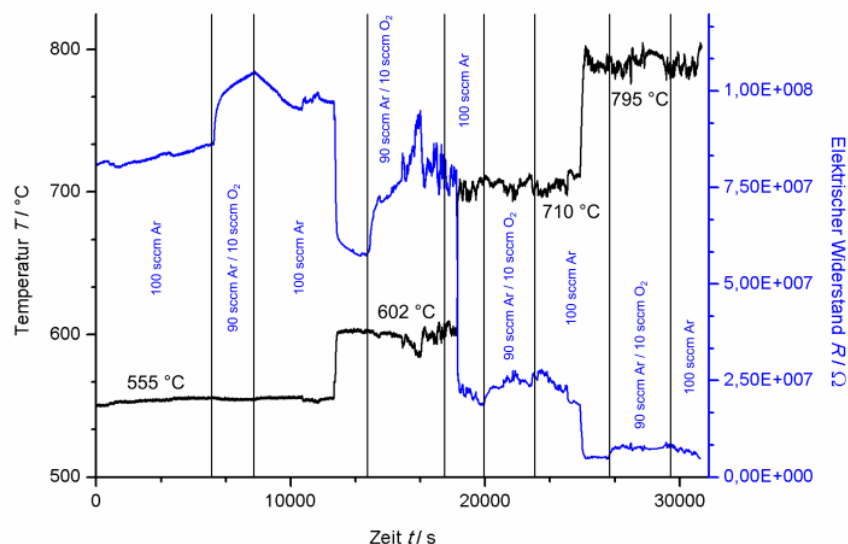


Abbildung 70: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der sauerstoffsensitiven Widerstandsmessung an reinem nanokristallinem Ceroxid. Zur Festlegung der optimalen Messtemperatur wird eine Messung des elektrischen Widerstands innerhalb des Bereichs zwischen 500°C und 800°C vorgenommen. Die untersuchte Probe entstammt einer Biotemplatsynthese. Die Untersuchung der Sauerstoffsensitivität erfolgt unter alternierender Einspeisung von reinem Inertgas bzw. einer Zumischung von 10 sccm Sauerstoff in Argon.

---

Es wurden alternierend das reine Inertgas (Argon) bzw. das Gasgemisch mit einem Anteil von 10% Sauerstoff zugegeben und gleichzeitig die Widerstandsmessung aufgenommen. Mit Änderung der Analytgaskonzentration ist die Änderung des elektrischen Oberflächenwiderstandes verbunden. Abhängig von der Art des Ladungsträgers erfolgt eine Steigerung des elektrischen Widerstandes (und damit eine Senkung der elektrischen Leitfähigkeit) aufgrund vorliegender intrinsischer Defekte im Wirtsgitter des Ceroxids. Bei der Zufuhr eines Elektronenakzeptors wie zum Beispiel Sauerstoff, kommt es im n-Typ Halbleiter aufgrund der Elektronenleitung zu einer Verringerung der Ladungsträgerzahl, welche infolge zu einer Abnahme der Leitfähigkeit und dem damit verbundenen Anstieg des elektrischen Widerstands führt <sup>[77]</sup>. Wird die Prozesstemperatur erhöht, so erfolgt der Verlauf des elektrischen Widerstandes in gleicher Weise; Der absolute Wert des elektrischen Widerstandes nimmt infolge der erhöhten Temperatur jedoch ab. Dies ist mit einem thermisch bedingten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu erklären.

Auffällig ist die langsame Sensorantwort von durchschnittlich 42 Minuten, welche zum einen durch die möglicherweise unvollständige Haftung der oxidischen Probe auf dem Sensortemplat verursacht wird. Ein weiterer Grund für die verzögerte Sensorantwort könnten apparative Faktoren sein. Hierzu zählt beispielsweise die Einstellung der Prozesstemperatur, welche von der Dimensionierung der Messapparatur abhängig ist. Die Temperaturschwankungen wurden im Laufe nachfolgender Messungen durch die Optimierung der apparativen Isolierungen verbessert. Gut zu erkennen ist der erheblich Einfluss der Temperaturschwankungen auf den qualitativen zeitlichen Verlauf der Widerstandsmessung sowie die benötigte Zeit zur Einstellung konstanter Widerstandswerte. Charakteristisch für Ceroxid als n-Typ Halbleiter ist eine Zunahme des Widerstands bei Zufuhr des Elektronendonors Sauerstoff als Analytgas zu beobachten. Die in den folgenden Messungen verwendete Prozesstemperatur wurde auf 700°C festgelegt. Dieser Wert wird in der großtechnischen Anwendung von reinem wie dotiertem Ceroxid in der Autoabgasanalyse gewählt <sup>[127]</sup>.

Für die Probenpräparation wurde jeweils ein dünner Film von PMMA (16 Gewichtsprozent in DMF/Aceton, 40/60) aufgebracht und die oxidische Probe anschließend manuell auf das Sensorsubstrat gepresst. Abbildung 71 zeigt den Aufbau des in den vorgestellten Messungen verwendeten Sensoremplats. Die zu messende Probe wird auf das Sensortemplat so aufgebracht, dass die leitenden Platin-Kontakte leitend verbunden werden. Die Rückseite des Sensortemplat weist die zur Heizung verwendete Kontaktstruktur auf.

Nach Entfernung des Bindemittels bei 400°C wurde die Probe bei 700°C vermessen. Hierfür spielt die Einstellung und Kontrolle der Prozesstemperatur sowie des verwendeten Sauerstoffpartialdrucks eine entscheidende Rolle. Das als Inertgas verwendete Argon und das als Analytgas verwendete Gemisch aus Sauerstoff und Inertgasstrom werden vor Einleiten in die Messzone zunächst vorgeheizt um mögliche Temperaturschwankungen zu minimieren. Die elektronisch gesteuerte Regulierung der einzelnen Gasströme von Inertgas und Analytgas ermöglicht eine präzise Einstellung der Partialströme. Dies ist für



---

eine akkurate Einstellung der Gasströme nötig, da ein direkter Einfluss von Reaktivgaskonzentration auf den gemessenen Probenwiderstand besteht <sup>[141]</sup>.

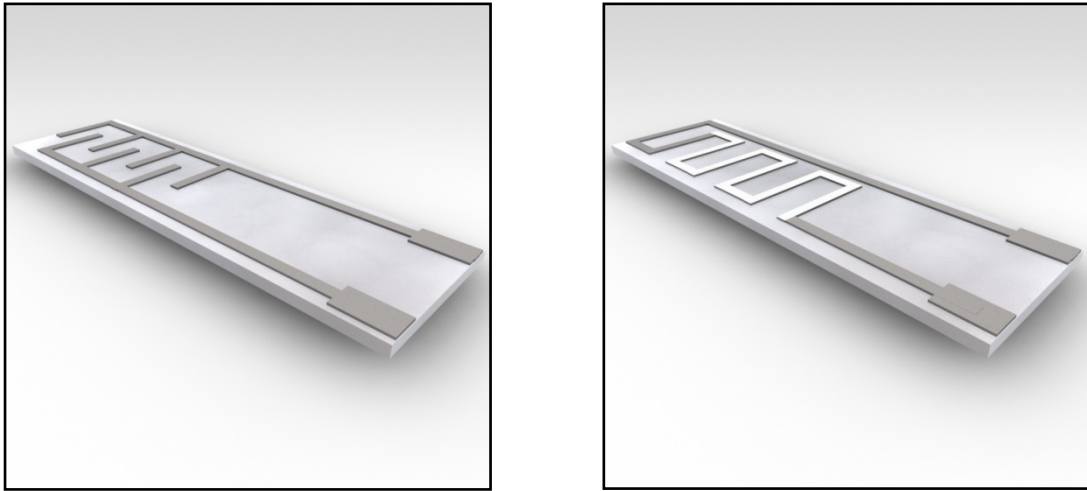


Abbildung 71: Schema des Aufbaus des verwendeten Sensortemplats. Die linke Abbildung zeigt die Platin-Kontakte, welche durch die zumessende Probe leitend verbunden werden. Der Heizkontakt auf der Rückseite des Templats ist in der rechten Abbildung dargestellt.

### **Untersuchung von nanokristallinen Ceroxidhohlfasern als Sauerstoffsensor**

Die Messung der Leitfähigkeit beruht auf zwei allgemeinen Prozessbedingungen. Zum einen ist die Änderung der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerkonzentration abhängig und wird durch die Konzentrationsänderung intrinsischen Defekte während der Gaszufuhr (Reduktion/Oxidation) am sensorisch aktiven Material verursacht. Desweiteren führt die Anwesenheit chemi- bzw. ionosorbierter Oberflächenspezies und deren Reaktion mit weiteren Gasmolekülen zu einer Änderung der Ladungsträgerkonzentration im sensorisch aktiven Material. Die dadurch entstehenden zusätzlichen Grenzflächen an Korngrenzen ermöglichen den Ladungstransport innerhalb poröser Metalloxidfilme <sup>[126]</sup>. Abbildung 72 zeigt die sauerstoffsensitive Widerstandsmessung an reinem nanokristallinen Ceroxid. Die Synthese sowie die zugehörige Materialcharakterisierung sind in Abschnitt 4.1 dargestellt.

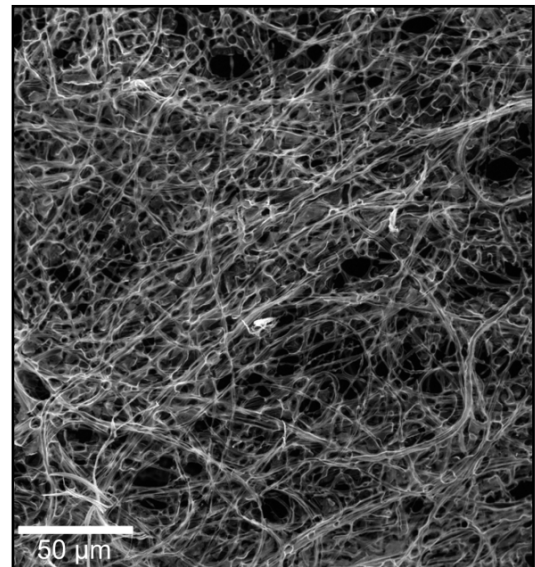
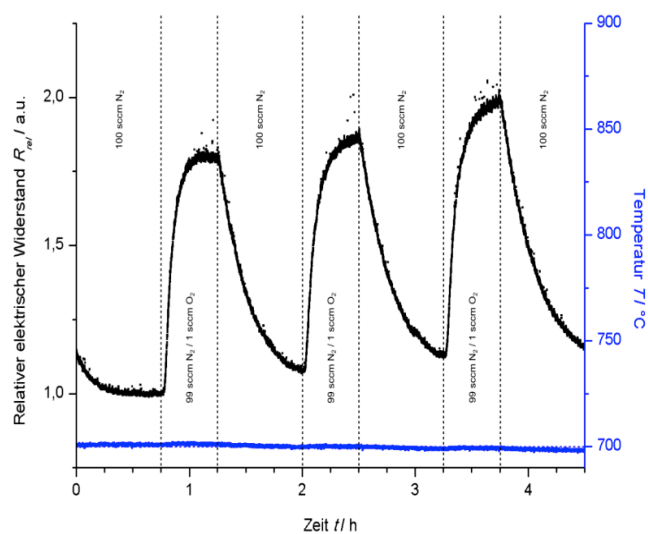


Abbildung 72: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstands an nanostrukturiertem Ceroxid bei 700°C. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus anorganischer cerhaltiger Sollösung hergestellt.

Der dargestellte Verlauf der Sensorantwort bei Zugabe von Sauerstoff als Analytgas weist den in Abschnitt 3.5 beschriebenen allgemeinen Verlauf der Sensorantwort für n-Typ Halbleiter auf. Demnach erfolgt bei Zugabe des als Analytgas verwendeten Sauerstoffs eine Erhöhung des Widerstandswertes auf einen relativen Wert von 1,8. Dies wird dadurch verursacht, dass Ceroxid n-Typ Halbleitercharakter besitzt, was sich in einem Anstieg des elektrischen Widerstandes infolge der Analytgaszugabe (Elektronenakzeptor) zeigt. Bei thermischer Anregung infolge des Heizprozesses kommt es zu einem Ladungstransport innerhalb der oxidischen Sensorschicht, im Material erhöht sich dessen Oberflächenwiderstand. Nach der anschließenden Zugabe von reinem Stickstoff (Elektronendonator), kommt es zur Abnahme des Widerstandes auf den ursprünglichen Wert. Infolge des wiederholten Zuspeisens von Analytgas bzw. Inertgasstrom, kommt es zu einem alternierenden Verlauf des elektrischen Widerstands. Die Reproduzierbarkeit dieses gleichmäßigen Kurvenverlaufs stellt ein qualitatives Maß für die potentielle Lebensdauer der sensorisch aktiven Oxidschicht dar. Die Sensorantwort ist jedoch mit 30 Minuten lang, was mit einer geringfügigen Probenadhäsion auf dem Templat zu erklären ist. Durch eine geringfügige Haftung des sensorisch aktiven Materials kommt es zu einer verminderten Kontaktfläche auf dem Sensorsubstrat.

### Untersuchungen von dotiertem nanostrukturierten Ceroxid als Sauerstoffsensor

Im Folgenden soll der Einfluss einer Dotierung des nanokristallinen Ceroxids durch Übergangs- bzw. Seltenerdmetalle auf die zu erzielende Werte des Oberflächenwiderstandes untersucht werden. Die zugrundeliegende Synthese dieser Materialien ist in Abschnitt 4.1 bereits erläutert worden. Hierzu wird die oxidische Probe bei alternierender Zumischung bzw. Entmischung von Analytgas gegen das Inertgas auf die Sauerstoffsensitivität untersucht. Kupferdotiertes nanokristallines Ceroxid wird bereits

als katalytisch aktives Material in der Reduktion von  $\text{SO}_2$  sowie der CO-Oxidation, als auch für die katalytische Verbrennung organischer Abfälle verwendet <sup>[130]</sup>. Die katalytische Aktivität von Kupferoxid ist stark vom Trägermaterial und dessen Kristallitgröße sowie von seinem Dotierungsgrad abhängig <sup>[131]</sup>. So zeigt sich bei Verwendung von Ceroxid als Trägermaterial eine im Vergleich zu anderen oxidischen Halbleitermaterialien gesteigerte Aktivität ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) bezüglich der Zersetzung von Benzol, Toluol oder auch p-Xylol <sup>[132]</sup>. Das Dotieren von nanokristallinem Ceroxid mit Kupferionen ermöglicht eine gesteigerte Reduzierbarkeit des Materials infolge der Bildung von zusätzlichen Sauerstoffleerstellen. Diese Materialmodifikation ermöglicht eine Anwendung als Anodenmaterial in Feststoff-Brennstoffzellen für den mittleren Temperaturbereich (IT-SOFC) <sup>[130]</sup>. Das im Vergleich der photokatalytischen Aktivität verschiedener übergangsmetall-dotierten Ceroxidmaterialien herausragende Material stellen die mit Kupferionen dotierten Proben dar (siehe Abschnitt 4.1 zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität des mit Kupferionen dotierten Ceroxids). Daher wurde auch die Untersuchung der sensorischen Aktivität durchgeführt. Im Folgenden sollen die synthetisierten Materialien auf ihre strukturellen und kristallinen Eigenschaften untersucht werden. Abbildung 73 zeigt die zugehörige SEM- und TEM-Aufnahme. Die templatgesteuerte Synthese führt zu einer sichtbaren 1D Strukturierung, die durch das als Templat verwendete Polymerfasermaterial hervorgerufen wird. Die Auswertung der TEM-Aufnahmen ergibt eine Kristallitgröße von 6,1 nm. Ergänzend zeigt die SEM-Aufnahme die mikrometerskalige Ausbildung der oxidischen 1D Struktur. Diese resultiert aus der als Templat verwendeten Polymerfaserstruktur, welche im letzten Teilschritt der Synthese aus dem Komposit entfernt wurde. Das Material liegt in kompakter Form vor, da die Templatfasern sich während des Elektrospleinprozesses in ein ungeordnetes Faserfließ vernetzt haben.

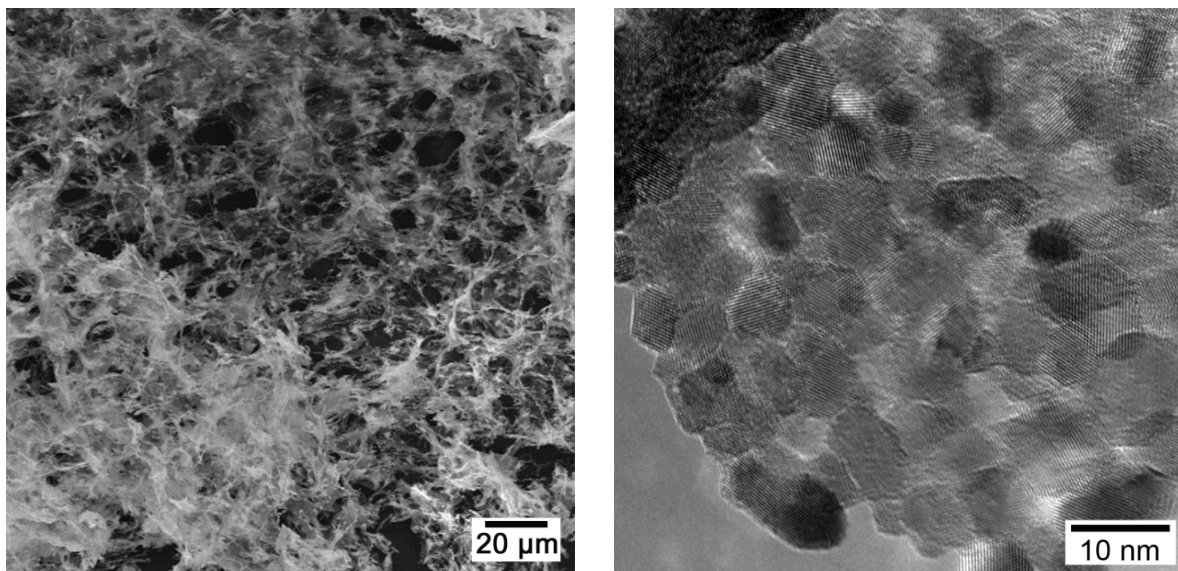


Abbildung 73: SEM- und TEM-Aufnahmen zu dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Kupferionen). Das oxidische Material wurde mittels einer templatgesteuerten Synthese aus wässriger anorganischer Sollösung synthetisiert. Das Oxid liegt nach Auswertung der TEM-Aufnahmen durchgehend nanokristallin (6,1 nm). In der rechten Abbildung ist die faserfließartige Netzstruktur des Oxids dargestellt.

Abbildung 74 zeigt die zugehörigen Röntgendiffraktogramme für dotiertes nanokristallines Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Kupferionen. Die Reflexe weisen die kubische Phase des Ceroxids nach und liegen aufgrund der geringen Kristallitgröße stark verbreitert vor. Die Kristallitgröße beträgt nach Debye-Scherrer 6,4 nm und bestätigt damit die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen.

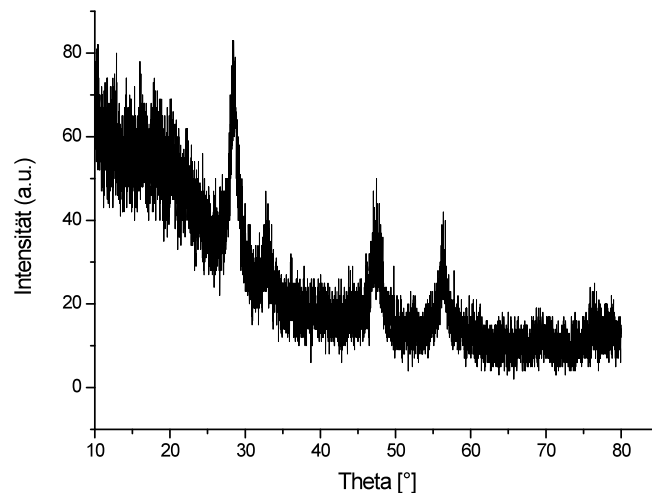


Abbildung 74: Röntgendiffraktogramm zu dotiertem Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Kupferionen. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Fasertemplats aus wässriger anorganischer Sollösung hergestellt und kalziniert (350°C).

Das Ramanspektrum des mit Kupferionen dotierten Ceroxids ist nachfolgend dargestellt (Abbildung 75). Die Untersuchungen wurden zur Ermittlung oberflächennaher Dotierungseffekte bei einer Wellenlänge von 514 nm durchgeführt. Es sind jeweils zwei Banden vorhanden. Im Falle der einprozentigen Dotierungsrate liegt die Hauptbande bei  $465\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist die für das kubische Ceroxid charakteristische  $F_{2g}$  Mode, welche als Nachweis des Fluorittyps dient. Sie stellt die symmetrische Streckschwingung der Vibrationseinheit des Cerions und der acht umgebenen nächsten Sauerstoffatome ( $\text{CeO}_8$ ) dar und ist äußerst sensitiv für dotierungsbedingte lokale Veränderungen im Sauerstoffteilgitter (siehe Abbildung 1 zur Fluoridkristallstruktur). Wie bereits in der Literatur beschrieben, kommt es infolge des zunehmenden Dotierungsgrades bei einer Dotierung von zwei Molprozent zu einer Abnahme des Signalwertes auf  $461\text{ cm}^{-1}$  und gleichzeitig zu einer Signalaufweitung mit zunehmendem Dotierungsgrad. Die zweite Bande bei  $600\text{ cm}^{-1}$  ist schwach ausgebildet. Sie weist auf intrinsische Sauerstoffleerstellen hin. Deren Signalintensität steigt mit zunehmendem Dotierungsgrad an<sup>[133]</sup>.

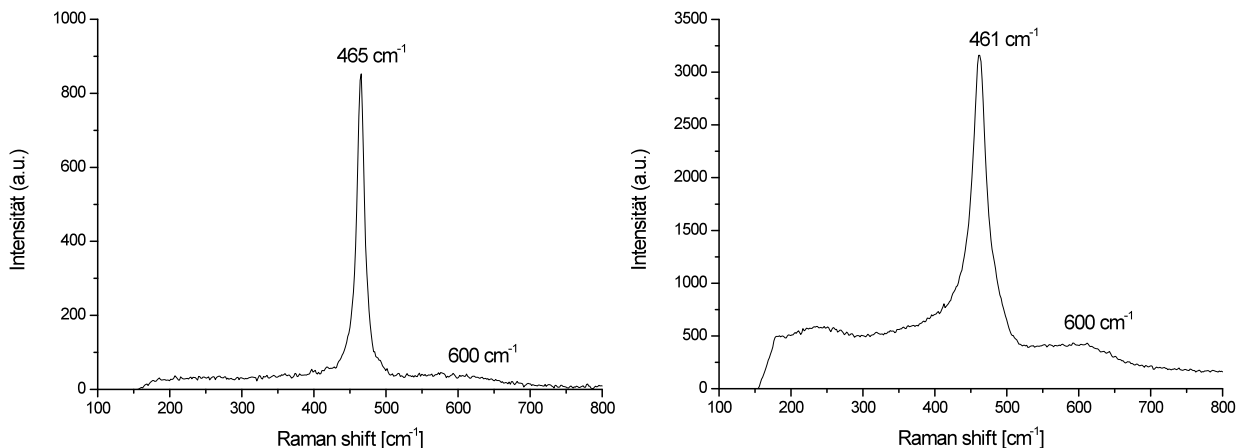


Abbildung 75: Raman Spektrum des dotierten nanokristallinen Ceroxids (links: ein Molprozent Kupferionen, rechts: zwei Molprozent Kupferionen). Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines Polymerfasertemplats aus wässriger cer- und kupferhaltiger Sollösung synthetisiert und anschließend kalziniert (350°C).

Abbildung 76 zeigt die Messung des Widerstands an Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Kupferionen. Die Probe wurde mittels einer Templatsynthese hergestellt, in einer PMMA-Lösung (16 Gewichtsprozent) dispergiert auf das Sensortemplat aufgebracht und dann kalziniert.

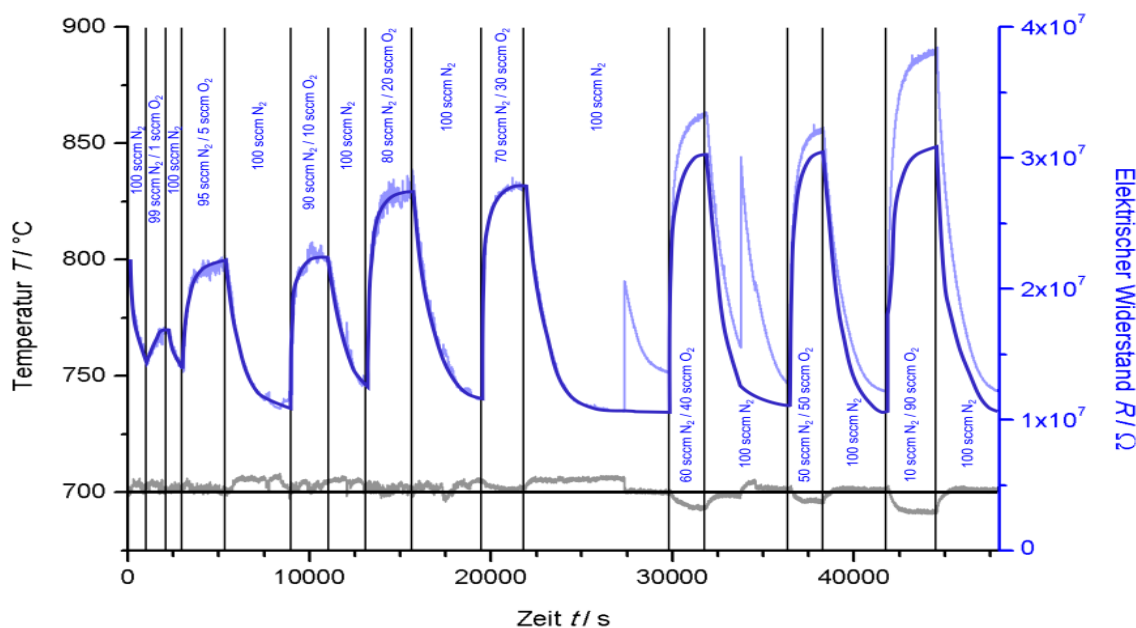


Abbildung 76: Messung des elektrischen Widerstandes von dotiertem Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Kupferionen in Abhängigkeit von der Konzentration an Sauerstoff (Analytgas). Das Oxid wurde zuvor mittels Templatsynthese aus anorganischer Sollösung synthetisiert und dann kalziniert (350°C). Die sensorischen Messungen wurden bei einer Temperatur von 700°C durchgeführt. Die durchschnittliche Dauer der Sensorantwort beträgt 21 Minuten.

Der Messgraph weist eine Temperaturschwankung auf, welche apparativ bedingt ist. Die Isolierung des Aufbaus war zu diesem Zeitpunkt auf die Gasleitungen beschränkt und wurde erst nachfolgend um die gesamte Messzelle erweitert. Hierdurch schwankt auch der erzielte Widerstandswert. Der durchschnittliche Maximalwert liegt bei einer konstanten



Temperatur von 700°C bei  $3 \cdot 10^7$  Ohm. Die zugehörigen Werte der Sensorantwort liegen durchschnittlich bei 21 Minuten. Dies bedeutet eine Senkung der Sensorantwort durch den Einbau der Dotierung in das Wirtsgitter des Ceroxids um 9 Minuten (verglichen mit dem Wert des reinen nanokristallinen Oxids). Möglicherweise führt die im Vergleich zum reinen Ceroxid gesenkte Partikelgröße zu einer Zunahme reaktiver Oberflächendefekte und führt somit zu einem optimierten Ladungstransport und damit zu einer Senkung der Antwortdauer.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Dotierungsgrades sowie der Templatstrukturierung am Beispiel von mit Nickelionen dotiertem nanokristallinen Ceroxid untersucht. Wiederum ist die alternierende Gaszugabe an Analyt (Sauerstoff) auf die Widerstandsauswirkung hin für eine Prozesstemperatur von 700°C untersucht worden. Die zugehörige Materialcharakterisierung ist in Abschnitt 4.2 (Untersuchung der photokatalytischen Aktivität) vorhanden. Abbildung 77 gibt zunächst die sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstandes für nanokristallines Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Nickelionen wieder.

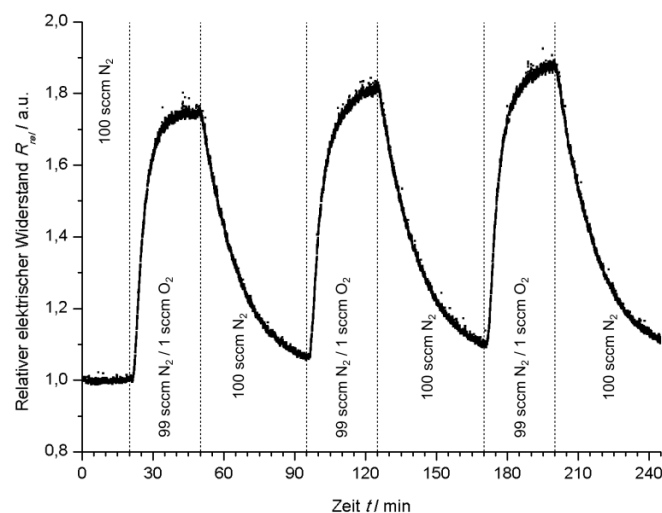


Abbildung 77: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstandes an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen) bei 700°C über einen Zeitraum von vier Stunden. Die oxidische Probe wurde nach einer Templatsynthese unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Fasertemplats aus wässriger anorganischer Sollösung präpariert und anschließend kalziniert (350°C).

Bei Zugabe von Sauerstoff (Analytgas) erfolgt ein Anstieg des Oberflächenwiderstands. Der durchschnittliche erzielte relative Wert des Widerstandes beträgt 1,8. Nach Zugabe von Stickstoff (Inertgas) erfolgt wiederum eine Absenkung des Widerstandes auf den ursprünglichen Wert. Die Sensorantwort liegt bei durchschnittlich 26 Minuten. Dies ist im Vergleich zum reinen Ceroxid eine Steigerung der sensorischen Aktivität. Die gemessene Sensorantwort benötigt im Vergleich zu dem mit einem Molprozent Kupferionen dotierten nanostrukturierten Ceroxid fünf Minuten länger, um den Ausgangswert wieder zu erreichen.



Abbildung 78 zeigt den Graphen der Widerstandsmessung an Ceroxid mit einer Dotierung von zwei Molprozent Nickelionen. Die Messung erfolgte bei 700°C über vier Stunden. Die geringfügigen Signalschwankungen werden, wie zuvor beschrieben, durch eine Temperaturschwankung während der Messung verursacht.

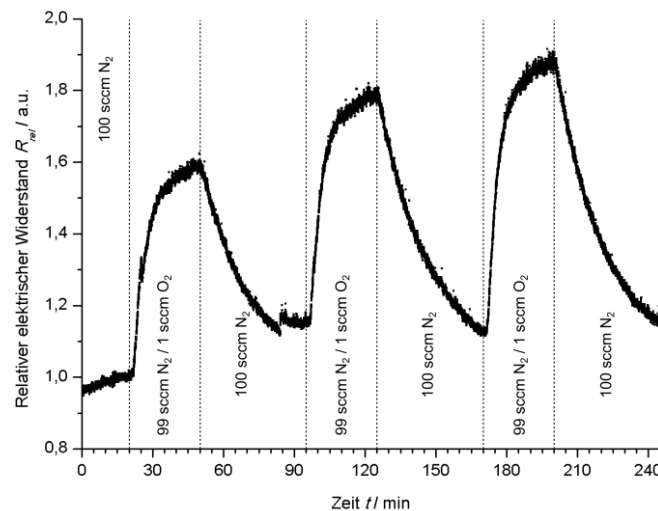


Abbildung 78: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstandes an einer Probe dotierten Ceroxids (zwei Molprozent Nickelionen). Das Oxid wurde zuvor über eine Templatsynthese (unter Verwendung eines faserförmigen Polymertemplats) aus anorganischer cer- sowie nickelhaltiger Sollösung gewonnen und bei 350°C kalziniert.

Hier liegt der durchschnittliche Wert des Widerstands nach Zufuhr des Analytgasstroms bei 1,77. Die Sensorantwort beträgt durchschnittlich 25 Minuten. Dies ist eine minimale Optimierung der Sensoraktivität im Vergleich zu dem des mit einem Molprozent Nickelionen dotierten Ceroxid erzielten Resultats.

Abbildung 79 enthält den Graphen der Widerstandsmessung für einen Dotierungsgrad von drei Molprozent Nickelionen in Ceroxid bei 700°C über vier Stunden. Der Kurvenverlauf zeigt ein optimiertes Verhalten auf. Die Zugabe von Sauerstoff (Analytgas) führt zu einem Anstieg des Oberflächenwiderstands. Nach erneuter Zugabe von Stickstoff (Inertgas) erfolgt die Abnahme des Widerstandes auf den ursprünglichen Wert.

Der nach Zufuhr des Analytgasen erzielte Wert des relativen Widerstandes beträgt durchschnittlich 1,95. Es ergibt sich eine Sensorantwort von 28 Minuten. Dies liegt im Bereich der Werte für ein bzw. zwei Molprozent Dotierung von Nickelionen in Ceroxid. Es besteht im Vergleich mit dem reinen nanokristallinen Ceroxid eine Optimierung der Sensorantwort durch die eingebrachte Dotierung. Jedoch liegen, wie bereits erwähnt, die Werte aller bislang dargestellten Dotierungsmaterialien im Vergleich zu den in der Literatur gegebenen Daten deutlich höher <sup>[128]</sup>.

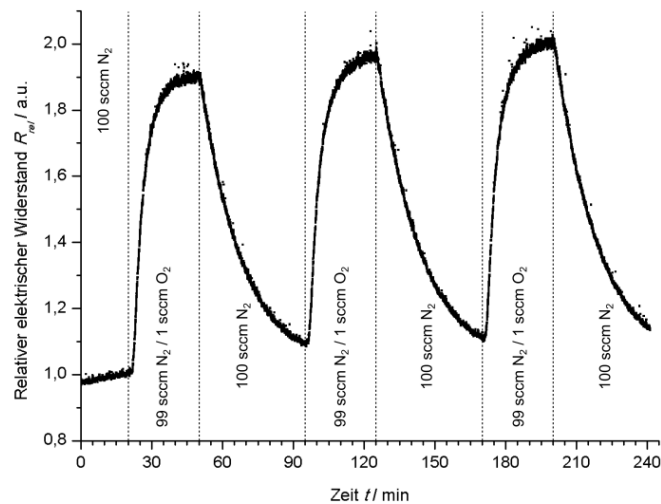


Abbildung 79: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstands an dotiertem Ceroxid (drei Molprozent Nickelionen) bei 700°C über vier Stunden. Das oxidische Material wurde zuvor über eine templatgesteuerte Synthese aus anorganischer Sollösung unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Polymerfasertemplats synthetisiert und danach bei 350°C kalziniert.

Um den Einfluss der verwendeten Templatsynthese zu untersuchen, wurde abschließend zu dieser Dotierungsreihe eine Probe ohne Verwendung eines Templatmaterials synthetisiert. Es wurde eine Dotierung von einem Molprozent Nickelionen eingebracht. Abbildung 80 zeigt den Graphen der zugehörigen Widerstandsmessung bei 700°C über vier Stunden.

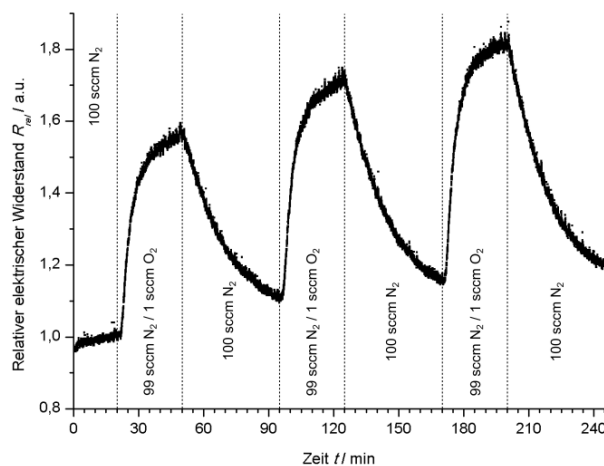


Abbildung 80: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstands an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen) bei 700°C über vier Stunden Messdauer. Das Oxid wurde aus anorganischer Sollösung durch einfache Kalzinierung bei 350°C gewonnen.

Der durchschnittliche Wert des Widerstandsmaximums bei Zugabe von Sauerstoff (Analytgas) liegt bei 1,67. Der Wert der Sensorantwort liegt für einen Dotierungsgrad von einem Molprozent an Nickelionen ohne Templatstrukturierung des dotierten Ceroxids bei 30 min. Somit ist mit Verwendung des Templatverfahrens eine Abnahme der Sensorantwortdauer und damit eine Steigerung der Sauerstoffsensitivität verbunden. Die mittels Templatstruktur generierte 1D Strukturierung des oxidischen Materials führt zu einem großen Verhältnis von Partikeloberfläche zu -volumen. Daraus ergibt sich eine

erhöhte Konzentration aktiver Oberflächenzustände. Zudem liegt in nanopartikulärem dotierten Ceroxid eine im Vergleich zum Festkörper höhere Konzentration extrinsischer Defekte vor, so dass es vermehrt zu einer Wechselwirkung zwischen Analytgas und Sensormaterial kommen kann.

Im Folgenden soll anhand der Messreihe von verschiedenen Dotierungsgraden an Gadoliniumionen in nanostrukturiertem Ceroxid die sensorische Aktivität bezüglich Sauerstoffs an seltenerd-dotiertem nanokristallinen Ceroxid untersucht werden. Die Synthese und materialspezifische Untersuchung dieser Materialien ist in Abschnitt 4.1 bzw. 4.2 dargestellt. Das mit trivalenten Ionen wie Gadolinium dotierte Ceroxid weist eine herausragende Sauerstoffionenleitfähigkeit an Luft sowie eine gemischte elektrische und ionische Leitfähigkeit bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken auf. Die mögliche Anwendung im Bereich der Feststoffbrennstoffzellen und der Gastrennung führten bislang zu einer intensiven Forschung an den nanoskaligen und grenzflächenabhängigen Eigenschaften dieser Schichtmaterialien. Die Synthese von nanokristallinem seltenerd-dotierten Ceroxid führt zu einer Verringerung der Korngrenz Widerstände und gleichzeitig zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit<sup>[134,135]</sup>. Abbildung 81 zeigt den zugehörigen Messgraph von Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von 0,5 mol% Gadolinium.

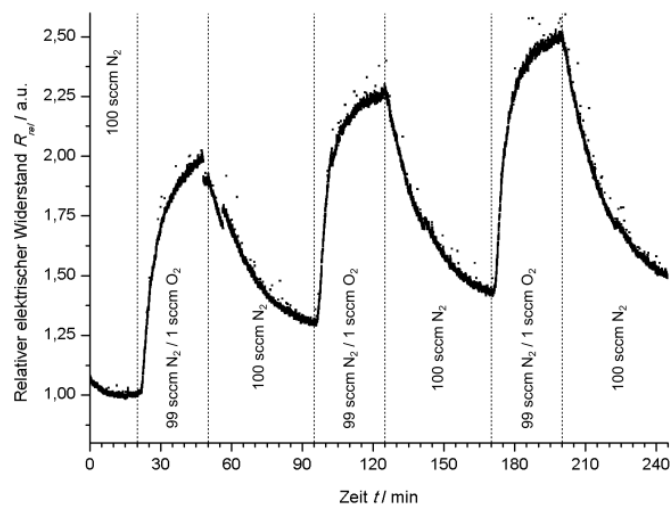


Abbildung 81: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstands an mit Gadolinium dotiertem nanokristallinen Ceroxid (0,5 Molprozent Gadoliniumionen) bei 700°C über vier Stunden. Das oxidische Material wurde nach einer templatgesteuerten Synthese (unter Verwendung eines faserförmigen Polymertemplats) aus einem anorganischen Sol durch Kalzinierung bei 350°C in reiner Form gewonnen.

Die im Graphen auftretenden Inhomogenitäten resultieren aus apparativ bedingten Temperaturschwankungen. Der erzielte Widerstandswert liegt für einen Dotierungsgrad von 0,5 mol% Gadoliniumionen bei 2,25. Die Sensorantwort beträgt durchschnittlich 24 Minuten. Der zunehmende Anstieg des Maximums zwischen den einzelnen Messzyklen der Analytgaszufuhr bzw. Inertgasbehandlung ist möglicherweise auf eine zu optimierende Probenpräparation zurückzuführen.

Abbildung 82 zeigt die TEM-Aufnahme und die sauerstoffsensitive Messung des Oberflächenwiderstandes von nanokristallinem Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Gadoliniumionen. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt 6,7 nm.

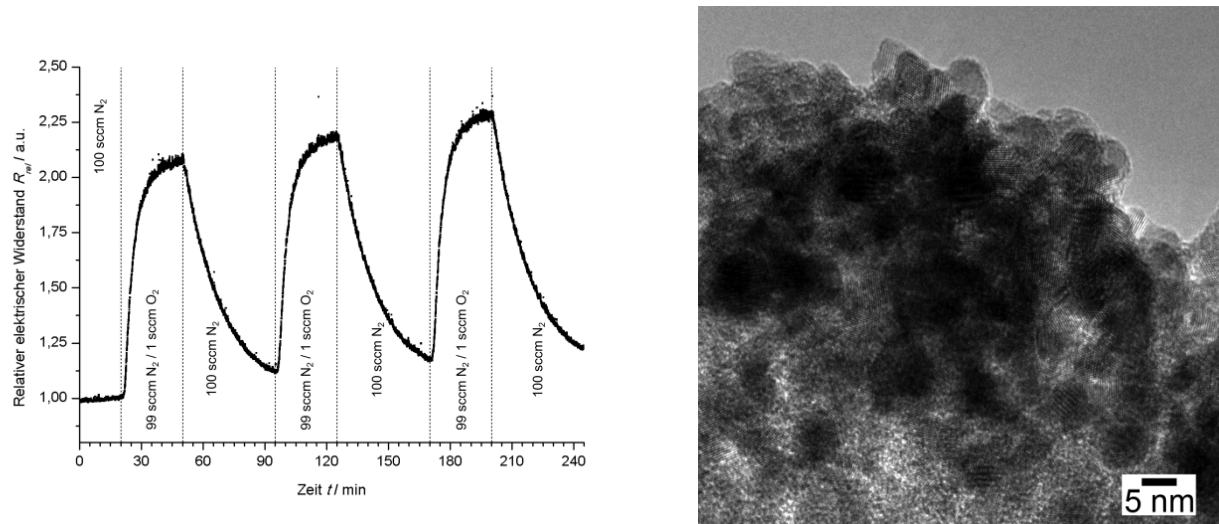


Abbildung 82: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstands an dotiertem nanostrukturierten Ceroxid mit einer Dotierungsrate von einem Molprozent Gadoliniumionen (links) sowie eine zugehörige TEM-Aufnahme der untersuchten Probe (rechts). Die Partikelgröße beträgt 6,7 nm. Die sensorische Messung des kalzinierten Oxids erfolgte bei 700°C über eine Messdauer von vier Stunden.

Der Kurvenverlauf der einzelnen Messzyklen zeigt bei einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Gadoliniumionen in Ceroxid einen leichten Anstieg zwischen den einzelnen Messzyklen. Der durchschnittliche Wert des relativen Widerstandes am Maximum liegt bei 2,15. Die response Werte liegen bei durchschnittlich 25 Minuten.

Eine erneute Messung des sauerstoffsensitiven Widerstandes ergab eine Sensorantwort von 15 Minuten (siehe folgende Abbildung 83). Dies konnte unter Verwendung eines optimierten Sensoranlagenaufbaus erzielt werden. Dieser beinhaltet eine verkleinerte Messzelle sowie eine gezielte Anströmung der zu messenden Probe durch das Analytgas. Dadurch erfolgt eine bessere Einstellung der Temperatur und durch die Optimierung apparativer Parameter eine zusätzliche Senkung der response Werte sowie eine genauere Analyse der Aktivität.

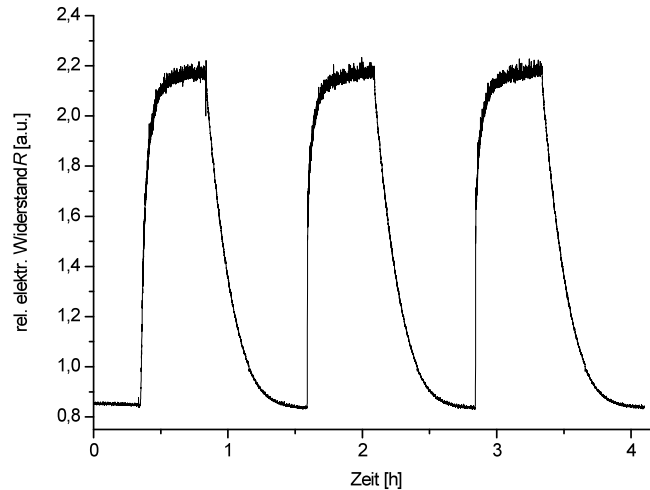


Abbildung 83: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstandes an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Gadolinium). Die Probe wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese (unter Verwendung einer Polymertemplatstruktur) aus wässriger anorganischer Sollösung synthetisiert.

Abbildung 84 zeigt nachfolgend den Graphen der sauerstoffsensitiven Widerstandsmessung sowie eine TEM-Aufnahme des Ceroxids mit einem Dotierungsgrad von zwei Molprozent Gadolinium. Diese oxidische Probe wurde ebenfalls nach einer Templatsynthese aus anorganischer Sollösung und der Verwendung von Polymerfasern als Templat in nanokristalliner Form gewonnen. Die Partikelgröße beträgt 4,7 nm.

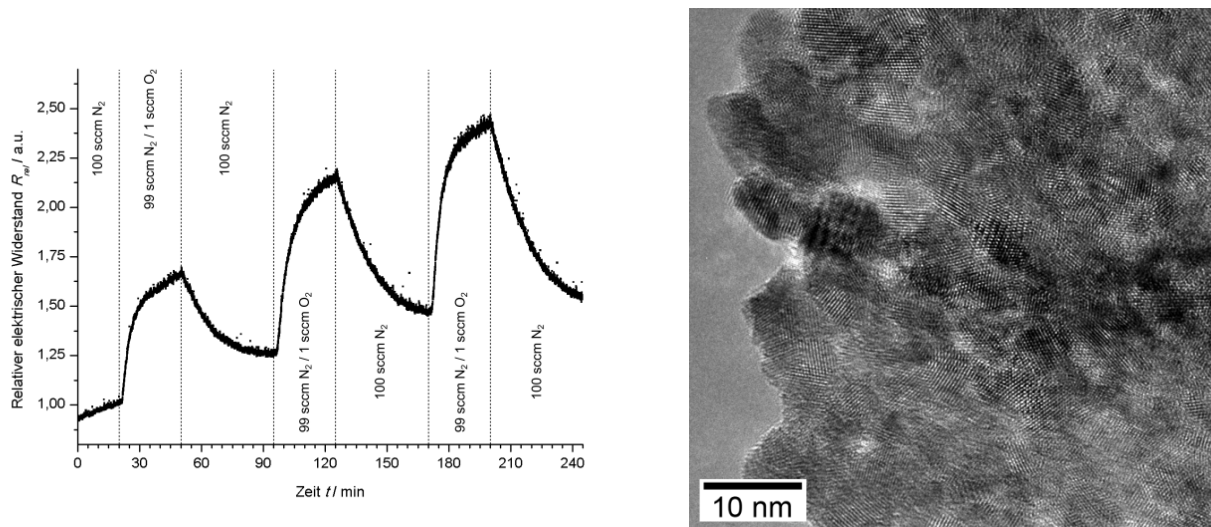


Abbildung 84: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstands sowie TEM-Aufnahme des dotierten nanokristallinen Ceroxids (zwei Molprozent Gadoliniumionen) bei 700°C über eine Messdauer von vier Stunden. Die Partikelgröße beträgt 4,7 nm. Das Oxid wurde zuvor über eine templatgesteuerte Synthese (unter Verwendung eines elektrogenesponnenes Polymertemplats) aus cerhaltiger anorganischer Sollösung hergestellt.

Wie bei 0,5 Molprozent Gadoliniumdotierung bereits zu erkennen war, kommt es auch im Falle von zwei Molprozent Gadoliniumdotierung in Ceroxid zu einem zunehmenden Anstieg des Widerstandswertes mit den einzelnen Messzyklen. Der durchschnittliche Wert des Widerstands liegt bei 2,05. Die Sensorantwort liegt durchschnittlich bei 22 Minuten.

---

Die Messungen wurden unter jeweils alternierender Zufuhr von Analytgas (1 sccm Sauerstoff in Stickstoff) gegen Stickstoff bei 700°C durchgeführt. Ein Vergleich der Messungen zeigt einen konstanten Mittelwert des erzielten relativen Widerstandswertes von 2,15. Mit steigendem Dotierungsgrad ist eine geringfügige Senkung des response Wertes zu beobachten, der vermutlich durch die Defektkonzentration im Material hervorgerufen wird <sup>[6]</sup>. Wie bereits am Beispiel des mit Nickelionen dotierten Ceroxids bewiesen werden konnte, führt die Dotierung des reinen nanostrukturierten Ceroxids zu einer Abnahme des absoluten  $t_{90}$ -Wertes und damit zu einer Steigerung der sensorischen Aktivität der Materialien.

### **Untersuchung von zweidimensionalen Ceroxidstrukturen als Sauerstoffsensor**

Nach dem Stand der aktuellen Literatur führt eine möglichst dünn präparierte Schicht des ceroxidbasierten Halbleiters zu einer optimierten Sensorleistung <sup>[136]</sup>. Dies wird mit dem Auftreten von Effekten im Bereich der Raumladungszone eines Halbleiters und der Anwesenheit energetisch günstiger Oberflächenzustände begründet. Es wird ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen erhalten und damit die Zahl reaktiver Oberflächenzustände gesteigert. Eine Generierung nanoskaliger Schichtdurchmesser ermöglicht desweiteren eine Optimierung des Elektronentransports auf der Dimension der Debye-Länge der im Zuge der Wechselwirkung mit dem Analytgas ausgebildeten Ladungsschicht <sup>[123,136]</sup>. Dies ermöglicht als Funktion der Oberflächenbelegung mit Sauerstoffadsorbaten sowie der Bestimmung der Defektkonzentration eine direkte Aussage zur Materialsensitivität <sup>[136,137]</sup>.

Im Folgenden werden verschiedene Synthesemethoden erläutert, mit denen die Generierung ceroxidbasierter Halbleiterfilme mittels Verwendung einer schichtförmigen Templatstruktur erzielt werden soll. Zur Anwendung der Materialien im Bereich der Gassensorik und im Speziellen der sauerstoffsensitiven Sensorik, ist die Senkung der Sensorantwort hinsichtlich der bislang vorgestellten und diskutierten ceroxidbasierten 1D Materialien und damit verbunden eine Steigerung der sensorischen Aktivität bezüglich Sauerstoff als Analyten zu erreichen <sup>[6]</sup>.

Mit Hilfe von Templatstrukturen wird die Synthese von nanokristallinem Ceroxidstrukturen gewünschter Form ermöglicht. Die Generierung von zweidimensionalen Ceroxidstrukturen ist beispielsweise mit der Anwendung eines Templatsynthese unter Verwendung biomorpher Strukturen zu erzielen <sup>[138,90]</sup>. Hierbei werden Rosenblüten (*rosa rosae*) als Exotemplatstruktur verwendet. In der Art eines Baugerüsts, mit den Blattzellen als Hohlräumen, wird durch Infiltration die Struktur mit einem cerhaltigen ethanolischen Sol getränkt und nachfolgend des Templat thermisch entfernt. Hierbei wird die Form des Blütenblattes als oxidische Struktur nachgebildet. Abbildung 85 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der so erzielten Templatstrukturierung. Deutlich zu erkennen ist die Nachbildung der Blattstruktur in Form der oxidischen Mikrostruktur.



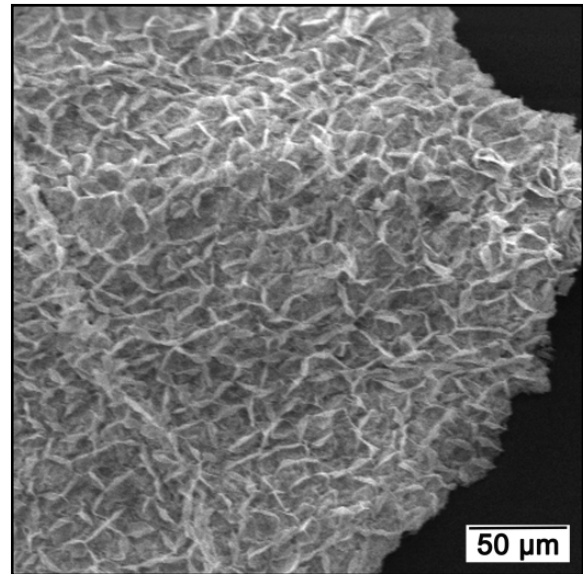
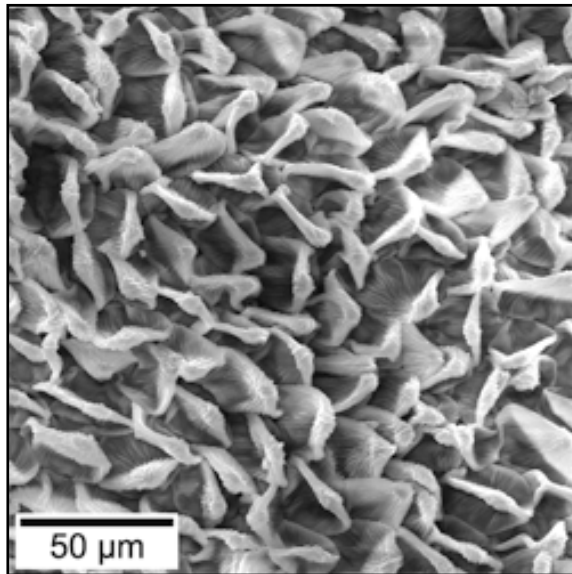


Abbildung 85: SEM-Aufnahme des nach einem Biotemplatverfahren hergestellten Ceroxidschichtmaterials (rechts) sowie des als Templatstruktur verwendeten Rosenblatts (links). Zu erkennen ist die Nachbildung der lamellaren Strukturierung des Templats.

Nachfolgend sind in Abbildung 86 ergänzend die TEM-Untersuchungen des oxidischen Materials gezeigt. Die 2D Struktur ist durchgehend nanokristallin. Die Partikelgröße beträgt 4,4 nm. Das SAED pattern weist das charakteristische Beugungsmuster des kubischen Ceroxids (Fluorittyp,  $\text{CeO}_2$ ) auf <sup>[87]</sup>.

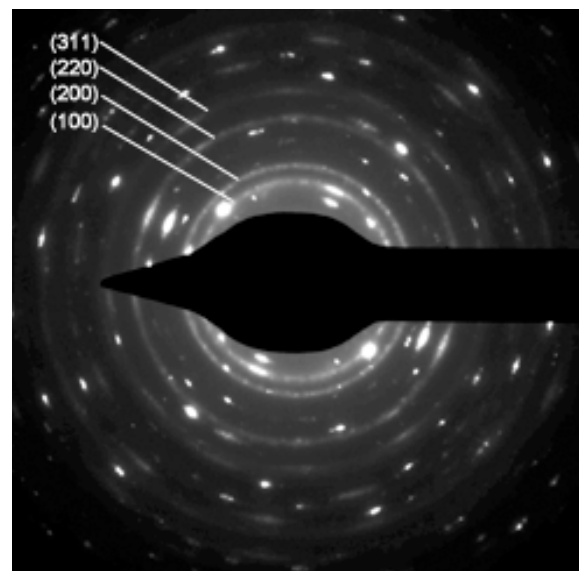
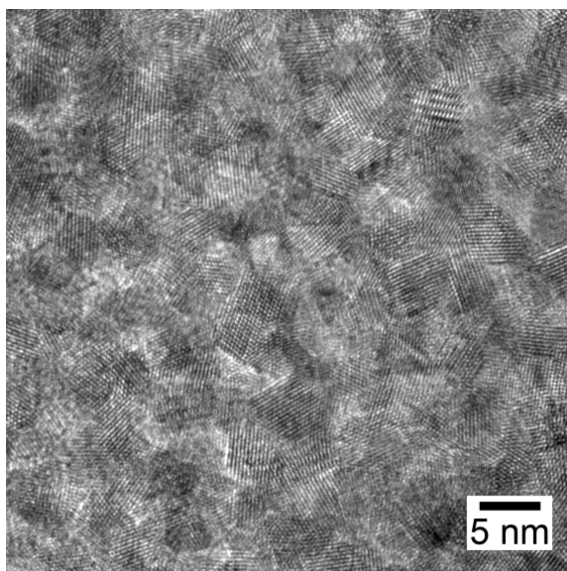


Abbildung 86: TEM Aufnahme und SAED Muster des nach einem Biotemplatverfahren hergestellten reinen Ceroxids. Das Material entstammt einer Templatsynthese unter Verwendung von Rosenblättern als Templatstruktur. Die Partikelgröße beträgt 4,4 nm. Das zugehörige SAED pattern weist die charakteristischen Reflexe des kubischen Ceroxids (Fluorittyp) auf.

Im Folgenden ist das Raman Spektrum des nach einem Biotemplatverfahren synthetisierten nanokristallinen Ceroxids dargestellt (Abbildung 87). Das bei  $462 \text{ cm}^{-1}$  auftretende Signal stellt die  $F_{2g}$  Mode (symmetrischen Vibrationsbande) des kubischen

Fluorittyps dar. Das zweite Signal bei  $600\text{ cm}^{-1}$  ist schwach ausgeprägt. Es dient dem Nachweis von Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter des Ceroxids. In nanokristallinen Partikeln liegen diese Leerstellen in vergleichsweise höherer Konzentration vor <sup>[90]</sup>.

Abbildung 88 zeigt den zugehörigen Messgraphen der sauerstoffsensitiven Widerstandsmessung an reinem Ceroxid. Die Probe wurde nach oben beschriebener Methode unter Verwendung von Rosenblättern als Biotemplat synthetisiert.

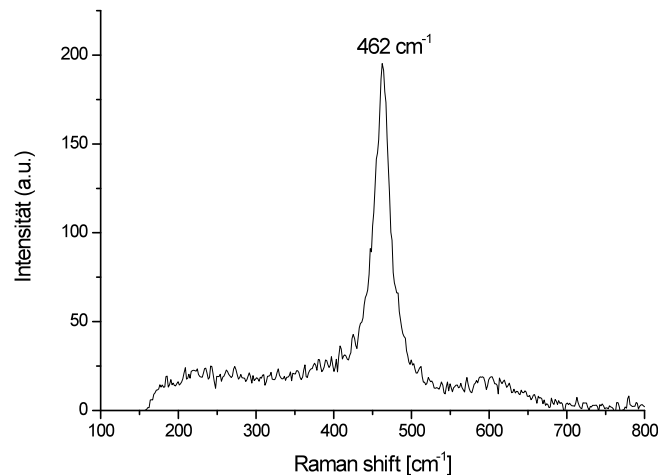


Abbildung 87: Ramanspektrum von Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ). Das Oxid wurde mittels Biotemplatsynthese hergestellt. Hierzu wird ein cerhaltiges Sol mittels Infiltration in eine Biotemplatstruktur (Rosenblatt) eingebracht und nach Kalzinierung in Form eines schichtförmigen Materials erhalten. Die bei  $462\text{ cm}^{-1}$  vorhandene Ramanbande dient als Nachweis des kubischen Fluorittyps.

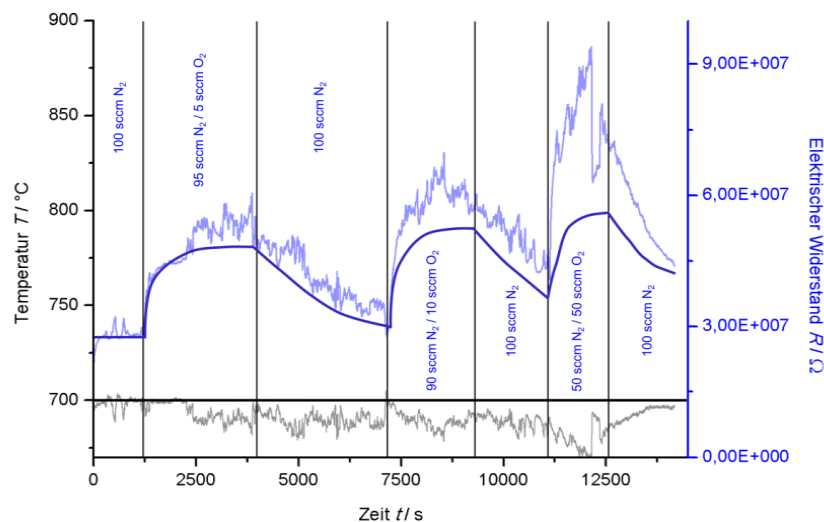


Abbildung 88: Sauerstoffsensitive Messung von Ceroxid (bei  $550^\circ\text{C}$  kalzinieren, bei  $1100^\circ\text{C}$  temperaturbehandelt) bei  $700^\circ\text{C}$ . Das Oxid wurde zuvor mittels Templatverfahren aus cerhaltiger Sollösung unter Verwendung von Rosenblättern als Biotemplat als Schichtmaterials synthetisiert.

Der Kurvenverlauf wird durch den zunehmenden Temperatureinbruch während der Widerstandsmessung beeinflusst. Es kommt infolge der Temperaturabnahme zu einem Anstieg des Widerstandes, so dass die Kurve graphisch angepasst wurde. Der

durchschnittliche Wert des Oberflächenwiderstands beträgt 53,4 MΩ. Die Sensorantwort ergibt einen Durchschnittswert von 31 Minuten. Dies ist mit dem nach der Polymertemplat verwendenden Syntheseverfahren zu vergleichen. Jedoch ergibt sich für die dotierten Materialien ein geringerer Wert der Sensorantwort.

Zur Diskussion einer weiteren Methode zur Herstellung nanoskaliger Ceroxidtexturen wurde die Abscheidung nanoskaliger Schichten aus Ceroxid nach einer Vorschrift von Taniguchi et al. unter Verwendung eines Cersalzes und eines Tensids (Natrium-Dodecylsulfat) angestrebt <sup>[90]</sup>. Hierzu wurde zunächst ein Kompositmaterial aus Ceroxid und Natrium-Dodecylsulfat (DS) aus wässriger Lösung erzeugt (Schema siehe Abbildung 89). Das Material wurde nach der Aufreinigung mittels Ultraschallbehandlung in reinem Formamid dispergiert und dann durch Zentrifugieren als kolloidale Lösung in Formamid erhalten. Diese Methode ermöglicht die Herstellung nanoskaliger Schichtdicken des reinen Oxids durch thermische Nachbehandlung des Kompositmaterials. Die erhaltenen nanosheets (NS) beinhalten aufgrund ihrer Dimensionen eine zweidimensionale Anisotropie <sup>[90]</sup>.

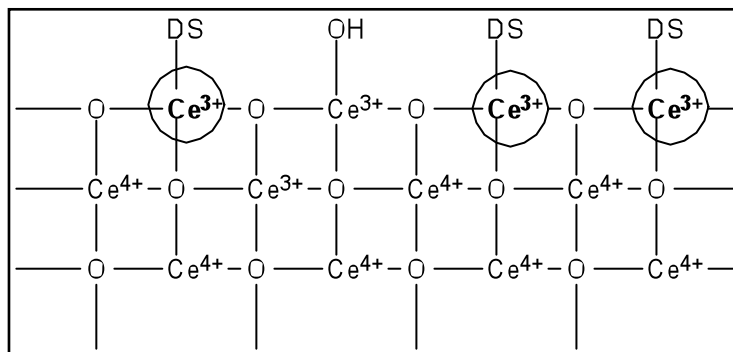


Abbildung 89: Schema des lamellaren Aufbaus des Kompositmaterials aus Ceroxid und Dodecylsulfat.

Abbildung 90 zeigt die zugehörigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen. Das Material ist durchgehend kristallin. Die Partikelgröße beträgt 4,2 nm. Das zugehörige SAED Beugungsmuster weist das charakteristische Beugungsmuster der kubischen Fluoritphase von Ceroxid (CeO<sub>2</sub>) auf <sup>[87]</sup>.

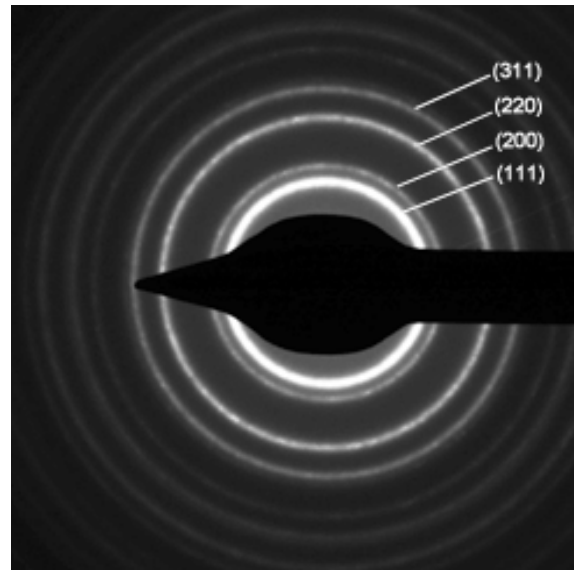
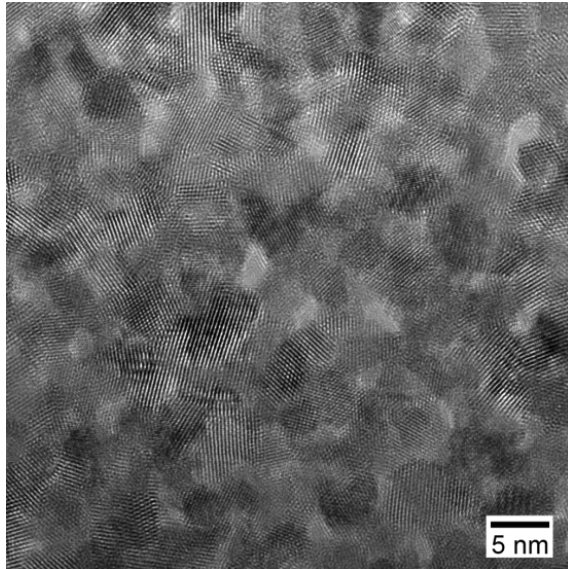


Abbildung 90: TEM Aufnahme und SAED Muster des nach einem Kompositverfahren hergestellten Ceroxid/DS Materials. Das Komposit wurde hierfür aufgetropft und getrocknet (180°C). Das Material ist nanokristallin (4,2 nm). Das zugehörige SAED-Beugungsmuster weist das charakteristische Beugungsringmuster der kubischen Fluoritphase des Oxids ( $\text{CeO}_2$ ) auf.

Abbildung 91 beinhaltet den zugehörigen Graphen der sauerstoffsensitiven Messung des Oberflächenwiderstandes bei 700°C über eine Messdauer von vier Stunden.

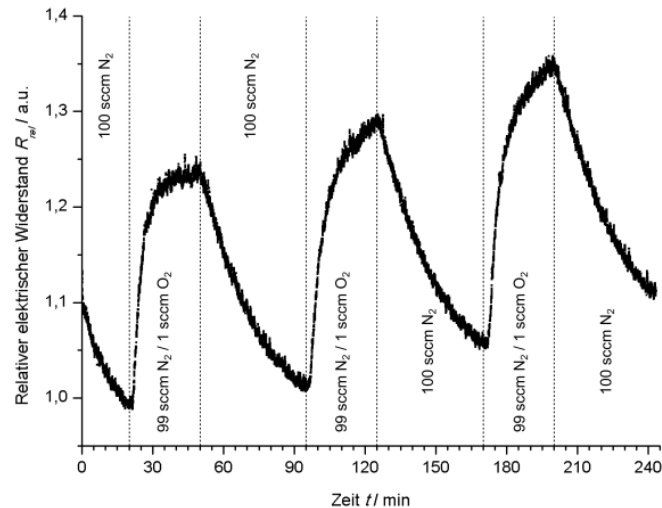


Abbildung 91: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstandes einer Probe von Ceroxid nanosheets/ DS Kompositmaterials. Die sensorisch aktive Schicht wurde zuvor auf das Sensortemplat aufgetropft und anschließend bei 180°C getrocknet. Die sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstandes wird bei einer Temperatur von 700°C über vier Stunden durchgeführt.

Der Messgraph beinhaltet einen geringfügigen Anstieg des Widerstandswertes zwischen den einzelnen Messzyklen. Dies ist ebenso wie die Kurvenverläufe durch eine geringfügige Temperaturschwankung bedingt. Der durchschnittliche Wert des relativen Oberflächenwiderstandes beträgt 1,28. Die Sensorantwort beträgt durchschnittlich 32 Minuten und ist damit um zwei Minuten höher als der Wert zur Polymertemplatmethode (Kapitel 4.0).

---

Die aufgezeigten Materialsynthesen zeichnen sich durch ihre Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messwerte aus. Die Anwendung ceroxidbasierter Sensormaterialien stellt somit die Möglichkeit dar, unter Verwendung verschiedener Templatstrukturen, die für eine sensorische Anwendung optimale Sensorschichtstruktur zu generieren und dabei gezielt die Materialeigenschaften über die Synthese einzustellen. Ceroxidbasierte Halbleitermaterialien stellen eine potentiell zukunftsweisende Materialklasse nanoskaliger Sensoren dar.



---

## 5. Zusammenfassung

---

### **Darstellung von nanokristallinem Ceroxid mittels 1D Templatsynthese**

Die Synthese von nanokristallinen Ceroxidhohlfasern über eine 1D Templatsynthese erfolgte unter Verwendung elektrogesponnener Polymerfasern. Dabei konnte mittels BET-Messung eine innere Oberfläche von  $89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ermittelt werden. Nach Auswertung der TEM-Untersuchungen ist das Material durchgehend nanokristallin. Die Daten der XRD Untersuchung sowie der SAED Beugungsbilder bestätigen diese Ergebnisse und weisen zusätzlich zu Raman-Untersuchungen den kubischen Fluorittyp nach. Aus den TEM-Untersuchungen ist zusätzlich ersichtlich, dass das Material mittels Sol-Gel Synthese aus anorganischem Sol in Form einer dünnen Schicht auf dem Fasertemplat aufgetragen werden kann.

### **Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von reinem und dotiertem Ceroxid**

Nach dieser Templatsynthese wurden neben dem reinen Ceroxid nanokristalline Proben von dotiertem Ceroxid synthetisiert. Hierzu wurden für die Herstellung des anorganischen Sols verschiedene bi- bzw. trivalente Dotierungselemente eingesetzt. Die oxidischen Proben wurden auf ihre photokatalytische Aktivität untersucht. Hierfür wurde der Abbau des organischen Farbstoffs Methylenblau in wässrigem Medium als Modellreaktion betrachtet. Die katalytische Aktivität der oxidischen Katalysatormaterialien wurde als zeitliche Abnahme des Absorbanzmaximums des blauen Farbstoffs betrachtet. Der Vergleich der normierten Werte für Ceroxid mit ein- bzw. zweimolarem Dotierungsgrad an Übergangsmetallion zeigte eine vom Dotierungsgrad unabhängige elementspezifische Abfolge der gemessenen Aktivitäten. Dabei weisen die Messungen an Proben mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Übergangsmetallionen eine vergleichsweise höhere Aktivität auf. Dies ist mit einem Unterschied im Betrag der Bandlücke, zum anderen mit einer unterschiedlichen Konzentration defektbedingter Leerstellenkonzentrationen im Sauerstoffgitter zu diskutieren. Elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels TEM weisen eine durchgehende Kristallinität der Proben nach. SEM Aufnahmen zeigen die mittels Templatsynthese generierte 1D Strukturierung des Oxids. Zusätzlich konnte mit Hilfe von XRD und Raman Untersuchungen der kubische Fluorittyp nachgewiesen werden. Eine charakteristische Verschiebung der Ramanbanden abhängig von der eingebrachten Dotierung mit Nickelionen weist auf den Einfluss der Dotierung auf die Gitterstruktur hin. Die Defektstruktur bewirkt somit eine gezielte Steuerung der photokatalytischen Aktivität des Materials. Die Dotierung von Ceroxid mit einem bzw. zwei Molprozent Seltenerdmetallionen weist ebenfalls einen elementspezifischen Verlauf der katalytischen Aktivitätsmessungen auf. Auch hier ist die zeitliche Abnahme der Absorbanz für die Dotierungen mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Defektionen vergleichsweise stärker, die elementspezifische Abfolge unabhängig vom Dotierungsgrad identisch. Die Betrachtung verschiedener Dotierungsgrade von Gadoliniumionen in Ceroxid diene der vertiefenden Betrachtung des Einflusses vom Dotierungsgrad auf die zu erzielende katalytische Aktivität. Zusätzlich zu dem mittels TEM und XRD



---

Untersuchungen erfolgten Nachweis der nanometerskaligen Kristallitgrößen der dotierten Proben konnte mittels Rietveld Verfeinerung eine klare Abhängigkeit der zu erzielenden katalytischen Aktivität mit abnehmender Kristallitgröße und zunehmender Gitteraufweitung (zunehmender Gitterparameter  $a$  der kubischen Elementarzelle) nachgewiesen werden. Dies steht im Einklang mit einer zusätzlichen Betrachtung der Bandlücke. Die Bandlücke dient neben der Partikelgröße als weiterer Parameter zur Einstellung der katalytischen Aktivität. Diese wurde mittels UV Festkörpermessung für verschiedene Dotierungsgrade von Gadoliniumionen  $Gd^{3+}$  in Ceroxid nachgewiesen. Danach nimmt die katalytische Aktivität mit abnehmender Bandlücke und abnehmender Kristallitgröße zu. Dies ist mit einer Zunahme der Energieniveaudichte innerhalb der Bandlücke und einer Zunahme der inneren Oberfläche infolge der abnehmenden Partikelgröße verbunden. Mit Hilfe von Raman und XPS Untersuchungen konnte der Nachweis des kubischen Fluorittyps und der Anwesenheit von  $Gd^{3+}$  Ionen erfolgen. Zusätzlich ermöglichte die EDS Untersuchung des Materials den Nachweis einer homogenen Dotierung von Gadolinium in Ceroxid für den Dotierungsgrad von 22 mol% Gadoliniumionen auf. Hierfür wurde die Probenoberfläche untersucht und die Ergebnisse elementspezifisch durch einen Farbcode aufgetragen. Die Karte der elementspezifischen Konzentrationsbereiche weist eine homogene Verteilung der Elemente Cer und Gadolinium nach, so dass eine Phasenseparation auszuschließen ist.

### **Untersuchung der katalytischen Aktivität von Ceroxid und binären Mischphasen von Ceroxid und Zirkoniumoxid**

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von reinem Ceroxid sowie Mischphasen von Ceroxid und Zirkoniumoxid wurde am Beispiel der Direktsynthese von Dimethylcarboxylat in flüssiger Phase untersucht. Die Durchführung der Messungen erfolgte ohne Zusatz wasserentziehender Mittel. Dadurch sind die zu erzielenden Gleichgewichtsumsätze unterhalb von einem Massenprozent. Das nach einer Templatsynthese hergestellte Ceroxid wurde im Vergleich mit einer Referenzsubstanz (Oxalatfällung) vermessen. Der erzielte Massenanteil an DMC beträgt 0,63 wt% und liegt im Vergleich zum Wert der Referenzsubstanz von 0,71 wt% geringfügig niedriger. Ein Vergleich der BET-Untersuchungen an beiden Materialien sowie ergänzende XRD Untersuchungen der jeweiligen strukturellen Eigenschaften deuten auf einen maßgeblichen Einfluss der Synthesemethode auf die zu erzielende katalytische Aktivität und damit auch auf den zu erzielenden Gleichgewichtsumsatz hin. Die Untersuchung binärer Oxide aus Ceroxid und Zirkoniumoxid auf ihre katalytische Aktivität ergab, dass der Zusatz von Zirkoniumoxid zu einer Optimierung der mechanischen Stabilität des oxidischen Materials beiträgt. Dies wurde für zwei Zusammensetzungen binärer Oxide untersucht. Für  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  ergab sich ein Massenanteil von 0,66 wt.% DMC, im Falle der Zusammensetzung  $Ce_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  ein Massenanteil von 0,54 wt.%. Die Oberfläche der Proben beträgt laut BET-Messungen  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . NIR-Untersuchungen bestätigen, dass es sich dabei jeweils um ein Mischoxid handelt.

---

## **Untersuchung der sauerstoffsensorischen Aktivität von reinem und dotiertem Ceroxid**

Nanokristallines Ceroxid wurde als n-Typ Halbleiter und Chemoresistor auf seine Sauerstoffsensitivität untersucht. Die Messungen erfolgten unter alternierender Einspeisung von Intergas und Analytgas (Sauerstoff) bei einer Prozesstemperatur von 700°C. Dabei erfolgte unter Zugabe des Analytgases, charakteristisch für den untersuchten oxidischen n-Typ Halbleiter, ein Anstieg des Widerstandes. Eine erneute Zugabe des reinen Inertgasstroms führte zu einer Rückführung des Widerstandes auf seinen ursprünglichen Wert. Die Messreihen ergeben eine Steigerung der Sensorleistung durch Dotierung des Ceroxids. Dies führt nachweislich zu einer Verringerung der Sensorantwortdauer mit zunehmendem Dotierungsgrad. Dabei konnte dies sowohl für eine Dotierung mit Nickel-(II)-Ionen, als auch für eine Dotierung mit Gadolinium-(III)-Ionen nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte in einer Vergleichsmessung zweier Proben mit bzw. ohne 1D Strukturierung von mit Nickelionen dotiertem Ceroxid der Beweis erbracht werden, dass die 1D Strukturierung einen weiteren Faktor der Leistungsoptimierung darstellt. Die durch die Strukturierung bewirkte Oberflächenmodifikation ermöglicht die Vergrößerung der aktiven Oberfläche. Die Erzeugung von Ceroxid Schichtmaterialien unter Verwendung zweidimensionaler Templatstruktur (Biotemplat und Tensidmizellen) konnte hingegen keine Steigerung gegenüber der mittels 1D Strukturierung erzielten Ergebnisse bewirken.

---

## 6. Experimenteller Teil

---

### 6.1. Liste der verwendeten Geräte und des Zubehörs

**Datenerfassungsgerät** (Sensoranlage) Agilent 34972A LXI Data Acquisition / Switch Unit

**Netzteil** (Sensoranlage) DPS-8003PFC

**Pyrometer** (Sensoranlage) IMPAC IN 5plus-PL

**Heizband** (Sensoranlage) Horst HBS 030

**Massendurchflussregler** (MKS)

**TEM** FEI Technai F20 @200keV

**SEM** FEI XL30 FEG

**EDX** EDAX

**XRD** Pulverdiffraktometer StoeCIE, StadiP( $\text{Co}_{K\alpha,1}$ -Strahlung)

**Rietveld-Anpassungen** TOPAS<sup>®</sup>

**Raman-Spektroskopie** Senterra Dispersive Raman Microscope; Bruker RFA 106

**XPS-Spektroskopie** VG Escalab 250 (Al  $K_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ )

**Dynamische Lichtstreuung** Malvern Instr., Zeta Sizer Nano

**BET** Quantachroma Instr., NOVA3000e

**TGA** Netsch, TG 209 F1 und QMS 403C

**Plasma-Ätzanlage** Diener Electr. PS Tech., Femto

**Sputtergerät** Cressington, Sputtercoater 208 HR Auto

**Öfen** Heraeus Instr. Thermocon P für Kalzinierung

Horst HAT MC1 für Intervallheizung (Temperaturprogramm)

**Funktionsgenerator für NFES** Amel, AMEL 566

**Hochspannungsgenerator für ES** fug, HCN 6M 30000

**Kanülen** Braun (0,4 x 0,2 mm; 0,9 x 0,4 mm)

**Terrarienlampe** (Photokatalyse) ReptiGlow<sup>®</sup>, Intense basking spot lamp PT2140, 150 W (Exo Terra)

**UV-Spektroskopie** Perkin Elmer Lambda 900, Thermo Fisher Evolution 600

**IR-Spektroskopie** Thermo Fisher FT-IR Spektrometer 6700

### 6.2. Verwendete Chemikalien

Analytgas (Sauerstoff in Stickstoff, 5.0, Air Liquide)

Aceton (Merck)

Ammoniaklösung, 25%ig (Merck)

Argon (4.6, Air Liquide)

Cerammoniumnitrat,  $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ , 98+% (Alfa Aesar)

Cercarbonat  $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}]$ , 99,9% (Alfa Aesar)

Cerchlorid  $[\text{CeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}]$ , 99% (Alfa Aesar)

Dimethylformamid, DMF (Merck)

Dysprosiumnitrat, 99,9% (Sigma-Aldrich)

Eisensulfat, p.a. (Merck)

---

Ethanol (99,8%, Roth)  
Formamid,  $\geq 99,5\%$  (Roth)  
Gadoliniumnitrat, 99,9% (Alfa Aesar)  
Goldgranulat, 99,99% (ESG Edelmetall-Service, Rheinstetten)  
Kohlendioxid, CO<sub>2</sub> (4.5, 99,995%, Air Liquide)  
Kupfersulfat, 99% (Sigma-Aldrich)  
Mangansulfat, 99%+  
Methanol, MeOH (ROTI SOLV HPLC Gradient Grade, 99,9%, Roth)  
Methylenblau, 98% (Baker)  
Natriumdodecylsulfat (Fluka)  
Natriumcitrat, 99% (Sigma-Aldrich)  
Nickelchlorid, 98% (Sigma-Aldrich)  
Polyacrylnitril, PAN (MW=210.000, Dralon, Dormagen)  
Polyethylenglykol, PEG (M<sub>W</sub> = 6,000) (Fluka)  
[Poly(ethylenglykol)-block-poly(propylenglykol)-block-poly(ethylenglykol)] (PEOPPOO-PEO), Pluronic P123®, M<sub>n</sub> = 5800 (Sigma-Aldrich)  
Polymethylmethacrylat, PMMA 7N (Evonik)  
Polystyrol, PS (PRO-plast Kunststoff GmbH, Griesheim)  
Polyvinylalkohol, PVA (M<sub>W</sub> = 72,000) (Appli Chem)  
Polyvinylpyrrolidon, PVP (M<sub>W</sub> = 1,300000) (Alfa Aesar)  
Salzsäure (konz.), 37%ig (Merck)  
Schwefelsäure (konz.), 98%ig (Merck)  
Sensorchip (CeramTec)  
Stickstoff, 2.5 (Air Liquide)  
Terbiumnitrat, 99,9% (Alfa Aesar)  
Tetraethylorthosilikat, TEOS, 98% (ACBR)  
Tetrahydrofuran, THF (Merck)  
Thuliumnitrat, 99,9% (Alfa Aesar)  
Trinatriumcitrat [Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>], (VCR)  
Zirkoniumoxychlorid, 99,9% (Alfa-Aesar)

### 6.3. Elektrospleinverfahren (ES, Herstellung von Polymerfasertemplaten)

In Abbildung 92 ist nachfolgend der Prozess des Elektrospleinverfahrens schematisch dargestellt. Es wird zunäcst eine Glaskanüle mit einer Polymerlösung befüllt und eine stabförmige Kupferelektrode darin befestigt. Sobald die Lösung mit Hilfe der Schwerkraft aus der Kapillarspitze tritt, wird der Prozess durch das Anlegen einer Hochspannungsquelle gestartet. Die Fasern werden dann bei gleichbleibender Spannung von 26,8 kV und einer Stromdichte von 0,3 mA über mehrere Stunden auf einem darunter befindlichen Kupferblech mit einer Abdeckung aus Aluminiumfolie in Form eines dichten Faserfließes abgesponnen. Die Polymerlösung wird nach Verbrauch entsprechend nachgefüllt.

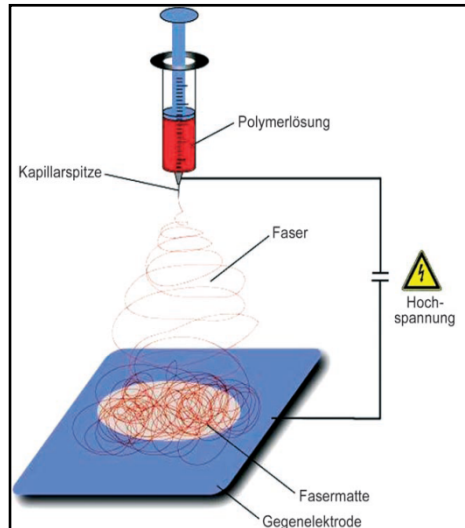


Abbildung 92: Schematische Darstellung des Elekterspinnverfahrens zur Generierung kontinuierlicher Polymerfasern in Form eines dichten Fließes. Bei Anlegen einer Hochspannungsquelle werden Polymertropfen an der Kanüle verformt und bilden einen dünnen Flüssigkeitsstrahl („jet“) aus. Dieser wird zur Gegenelektrode hin beschleunigt und unter Verdunstung der darin enthaltenen Lösemittel in kontinuierlicher Arbeitsweise in Form eines festen Faserfließes auf der hier blau dargestellten Gegenelektrode abgeschieden.

### 6.3.1. Herstellung einer 16 gew.%igen PMMA-Polymerlösung (ES)

Es werden zunächst 53,2 ml Aceton und 29,5 ml DMF gemischt (60/40) und unter starkem Rühren 12,35 g PMMA-Granulat zugefügt. Das Gemisch rührt über Nacht und kann anschließend sofort verwendet werden.

### 6.3.2. Herstellung einer Polymerlösung aus Polystyrol (ES)

Es werden zunächst 42,1 ml DMF und 67,4 ml THF gemischt und 84g der erhaltenen Mischung unter starkem Rühren mit 16 g PS-Granulat versetzt. Die Lösung wird bis zum vollständigen Lösen des Granulats über Nacht gerührt und anschließend sofort verwendet.

### 6.3.3. Elekterspinnen von PMMA-Faserfließen

Nachdem die Gegenelektrode mit Aluminiumfolie überzogen wurde, wird die Glaskanüle mit einer 15 gewichtsprozentigen PMMA-Lösung in Aceton/DMF (60/40) befüllt und mit einer stabförmigen Kupferelektrode sowie einer Kapillare (0,9 x 0,40 mm) versehen. Dann wird der Prozess des Elekterspinnens durch das Anlegen einer Hochspannungsquelle (26,8 kV) gestartet. Der Elektodenabstand beträgt 25 cm. Die eingestellte Stromstärke beträgt 3 mA. Der Spinnvorgang wird, abhängig von der gewünschten Dicke des zu spinnenden Fließes, über mehrere Stunden betrieben.

### 6.3.4. Elekterspinnen von PS-Faserfließen

Die Gegenelektrode wird zunächst mit handelsüblicher Aluminiumfolie überzogen. Die Glasspritze wird dann mit einer Kanüle von 0,80 x 40 mm versehen und danach mit einer Lösung von Polystyrol (16 Gewichtsprozent) in einem Gemisch aus DMF und THF (40/60) befüllt. Nach der Positionierung einer Kupferelektrode in der Polymerlösung werden Polymerfasern bei einer Spannung von 26,8 kV und einem Elektodenabstand von 25cm als dichtes Faserfließ innerhalb mehrerer Stunden erhalten.

---

#### **6.4. Templatgesteuerte Synthese von nanokristallinen Ceroxidhohlfasern**

Zunächst werden 1,74 g (2,5 mmol) Cerammoniumnitrat in 40 ml dest. Wasser vollständig gelöst. Es folgt die Zugabe von 0,75 ml 25%igem Ammoniak und nachfolgend von 1 g Pluronic (P123®). Die Lösung wird bei 70°C für sechs Stunden gerührt und anschließend auf ein zuvor mittels Elektrosponnen hergestelltes PMMA-Faserfließ über eine Sprüh-Beschichtung aufgetragen. Nachfolgend wird mittels Trocknung das anorganische Sol bei 75°C im Trockenschrank in seine Gelform überführt. Anschließend erfolgt die Entfernung des Fasertemplats mittels Kaltplasmaätzung (20% Sauerstoff, 12 Stunden) und Kalzinierung (350°C, vier Stunden). Das oxidische Material wird hier in reiner Form erhalten.

#### **6.5. Photokatalytische Aktivitätsmessungen von ceroxidbasierten Halbleitermaterialien am Beispiel des Abbaus von Methylenblau (MB) in wässriger Lösung**

##### **6.5.1. Durchführung der Aktivitätsmessung**

In Anlehnung an die in der Literatur<sup>[10]</sup> beschriebene Methode zur Testung von nanokristallinen Halbleiterkatalysatoren auf Basis von Ceroxid werden 20mg des zu untersuchenden Katalysators in 15ml einer zuvor hergestellten wässrigen Methylenblaulösung (20µM) dispergiert und die Dispersion unter Rühren insgesamt neun Stunden belichtet (Repti Glow®, 150W). Das Absorptionsspektrum wird vor Beginn der Belichtung sowie zwischenzeitlich zu verschiedenen Belichtungszeiten (60min; 90min; 120min; 150min; 240min; 330min; 450min; 540min) aufgenommen. Hierzu werden jeweils 2 ml der Lösung entnommen und vermessen. Diese werden anschließend wieder zügig der Messlösung zugefügt.

##### **6.5.2. Synthese von reinen sowie seltenerdmetall- und übergangsmetalldotierten Ceroxidhohlfasern mittels Sol-Gel-Verfahren**

Die folgenden Tabellen 3 und 4 geben die eingesetzten Stoffmengen bzw. Massen an Cerammoniumnitrat und dem jeweils verwendeten Dotierungsmaterial an. Das Lösemittelvolumen beträgt jeweils 40 ml dest. Wasser. Nach der Zugabe von 0,75 ml wässriger Ammoniaklösung (25%ig) werden 1g Pluronic P123® hinzugefügt und unter Rühren bei 70°C innerhalb von sechs Stunden gelöst. Das hergestellte Sol wird dann mittels Sprüh-Beschichtung auf ein zuvor elektrosponnenes Fließ aus PMMA-Fasern aufgesprüht und bei 75°C über Nacht im Trockenschrank in die entsprechende Gelform überführt. Nachfolgend wird mittels Kaltplasmabehandlung (20% Sauerstoff, 12 Stunden) das Polymertemplat größtenteils entfernt und nachfolgend die Probe bei 350°C für vier Stunden kalziniert.



Tabelle 3: Zusammenfassung der verwendeten Mengen an Seltenerd-dotierungen.

Salz	Dotierungsgrad [mol%]	Stoffmenge [mmol]	Masse [mg]
Gadoliniumnitrat	0,5	0,013	7
	1	0,025	14
	2	0,05	34
	3	0,075	51
	7	175	119
	22	550	298
Dysprosiumnitrat	1	0,025	11
	2	0,05	22
Terbiumnitrat	1	0,025	11
	2	0,05	22
Thuliumnitrat	1	0,025	11
	2	0,05	22

Tabelle 4: Zusammenfassung der verwendeten Mengen an Übergangsmetall-dotierungen.

Salz	Dotierungsgrad [mol%]	Stoffmenge [mmol]	Masse [mg]
Nickelchlorid	1	0,025	7
	2	0,05	15
Eisensulfat	1	0,025	10
	2	0,05	20
Kupfernitrat	1	0,025	4
	2	0,05	8
Mangansulfat	1	0,025	4
	2	0,05	8

## **6.6. Synthese von Dimethylcarboxylat (DMC) in flüssiger Phase unter Verwendung ceroxidbasierter Katalysatoren**

### **6.6.1. Katalytische Aktivitätsmessung an ceroxidbasierten Katalysatoren am Beispiel der DMC-Synthese**

Die in Abschnitt 4.2 vorgestellten katalytischen Messungen werden in einem parallelisierten 30 ml-Batchreaktor mit Tefloneinsatz sowie unabhängiger Temperatur- und Druckkontrolleinheit für jeden einzelnen Reaktor durchgeführt. Es werden magnetische Kreuzrührer verwendet. Für einen Testlauf werden jeweils 10 mL Methanol, (250 mmol,  $\geq 99.9\%$ , Carl Roth) und 100 mg Katalysator im Reaktor vorgelegt. Der Reaktor wird dreimalig mit Argon gespült (5.0, Linde) und anschließend bei RT der Druck durch Einleitung von Kohlendioxid (4.5, Linde, 50 bar) erhöht. Der Reaktor wird zehn Minuten geheizt und für die Dauer der Reaktion auf  $150^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach der Reaktion wird der Reaktor auf RT abgekühlt und der Druck langsam abgesenkt. Es erfolgt die Probenentnahme zur Untersuchung mittels GC Analyse (unter Verwendung von Ethanol als internem Standard).

### **6.6.2. Synthese von pulverförmigem Ceroxid mittels Oxalatfällung (Referenzkatalysator, DMC-Katalyse)**

Der Referenzkatalysator wird entsprechend einer Oxalatmethode aus einer Gel-Fällung synthetisiert. Hierzu wird eine frisch hergestellte Lösung einer einmolaren Oxalsäure ( $\geq 99.0\%$ , Sigma-Aldrich) in Ethanol ( $\geq 99.8\%$ , 1 % Methylethylketon, Carl Roth) unter starkem Rühren zu einer ethanolischen Lösung von Cernitrat Hexahydrat ( $\geq 99.5\%$ , p.a., Carl Roth,  $0.33\text{ mol L}^{-1}$ ) mit 20 % molarem Überschuss gegeben. Es bildet sich ein weißes Gel, das für den Zeitraum von zwei Stunden bei RT unter mäßigem Rühren einem Alterungsprozess unterzogen wird. Anschließend wird das Gel auf  $80^{\circ}\text{C}$  zur Trockne erhitzt ( $25\text{ mL g}^{-1}\text{ min}^{-1}$ ) und dann bei  $600^{\circ}\text{C}$  (RT, 1 h to  $150^{\circ}\text{C}$ , 4.5 h to  $600^{\circ}\text{C}$ , 4 h at  $600^{\circ}\text{C}$ ) kalziniert.

### **6.6.3. Synthese binärer Oxide ( $x\text{ CeO}_2\text{-}y\text{ ZrO}_2$ ), $x = 0,5; 0,9$ ; $y = 1-x$**

Es werden 0,5g Pluronic P123<sup>®</sup> in 40 ml Ethanol gelöst. Dann werden 1,09 g Cernitrat (2,5 mmol) sowie 0,81 g bzw. 0,16 g (2,5 mmol bzw. 0,5 mmol) Zirkonylchlorid zugegeben und das Gemisch für sechs Stunden gerührt. Anschließend erfolgt das Auftragen der Sollösung auf ein PS-Faserfließ mittels Sprüh-Beschichtung. Die Probe wird bei  $70^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank behandelt. Nachfolgend wird das Komposit bei  $750^{\circ}\text{C}$  über sechs Stunden kalziniert.

### **6.6.4. Herstellung von Hohlfasern aus Siliziumdioxid (Stöber-Prozess)**

Die Herstellung erfolgt nach einer vorgegebenen Synthesemethode<sup>[139]</sup> über einen Stöberprozess. Die zuvor mit Hilfe des Elektrosinnens präparierten Faserfließe aus PS werden hierfür zunächst 10 Sekunden im Sauerstoffplasma (20%) oberflächenbehandelt und dann in einem 50ml Erlenmeyerkolben in 30ml Ethanol vorgelegt. Es werden nacheinander folgend 1 ml TEOS ( $M_{\text{TEOS}} = 208,32\text{ g/mol}$ ), 1 ml dest. Wasser sowie 1,5 ml wässr. Ammoniaklösung (25%ig) zugegeben und das Gemisch stark gerührt. Das

---

Reaktionsgemisch wird bis zur vollständigen Abreaktion des Silans über Nacht weiter gerührt. Die mit dem Grünkörper beschichteten PS-Faserfließe werden zur Reinigung dann mehrfach mit Ethanol gespült, im Trockenschrank bei 80°C getrocknet und danach bei 750°C über vier Stunden kalziniert. Die oxidischen Fasern werden in Fließform erhalten.

#### **6.6.5. Synthese eines ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ )**

0,91 g (2,5 mmol) Cerchlorid werden in 20 ml Ethanol gelöst. Separat werden 5,26 g (16,7 mmol) Zirkoniumdichlorid in 20 ml Ethanol gelöst. Die beiden Lösungen werden dann vereinigt, mit 1g Pluronic (P123®) versetzt und für eine Stunde bei 70°C gerührt. Anschließend wird die Lösung bei 30°C für 72 Stunden einem Alterungsprozess unterzogen. Ein zuvor hergestelltes Komposit aus PS-Faserfließ und Stöbersol (siehe Abschnitt 5.6.4) wird mit der Sollösung unter Verwendung einer Sprüh-Beschichtung benetzt. Nach Trocknung bei 60°C über Nacht wird das Kompositmaterial vier Stunden bei 750°C kalziniert.

### **6.7. Sensorikmessungen an ceroxidbasierten Halbleitermaterialien**

#### **6.7.1. Herstellung von Ceroxid Nanosheets (NS) mit Hilfe eines Biotemplatverfahrens**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[138]</sup> werden zunächst 4 g Rosenblätter mehrmals mit dest. Wasser gewaschen und dann in einem Gemisch aus dest. Wasser und Ethanol vorgelegt. Der pH-Wert der Lösung wird dann mit fünfprozentiger Salzsäure auf pH 4 eingestellt. Die Blätter werden für eine Stunde bei schwachem Rühren in der Lösung belassen. Anschließend erfolgt die Zugabe von 2,5 g (5,76 mmol) Cerammoniumnitrat. Die Lösung rührt weitere 24 Stunden. Dann werden die Blätter in dest. Wasser kurz gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Die getrockneten Blätter werden bei 550°C für vier Stunden kalziniert.

#### **6.7.2. Herstellung von Ceroxid nanosheets (NS) aus kolloidaler Lösung**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[140]</sup> werden zunächst 434,2 mg (1 mmol) Cernitrat in 20 ml dest. Wasser gelöst. Separat werden 288,4 mg Natrium-Dodecylsulfat (1 mmol, Na-DS) sowie 280,4 mg Urotropin (1 mmol, HMT) in 30 ml dest. Wasser gelöst. Anschließend werden beide Lösungen vereinigt und in einem 50 ml Becherglas für sechs Stunden auf 80°C geheizt. Die Probe wird darauffolgend abzentrifugiert, mit dest. Wasser sowie Ethanol mehrmals gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dann wird der Feststoff in Formamid dispergiert und für fünf Minuten ultrasonifiziert. Im Anschluss wird die Suspension bei 3000 rpm für 20 Minuten zentrifugiert. Die erhaltene Lösung wird vom Feststoff abgetrennt und ist für mehrere Wochen bei RT haltbar.

---

### **6.7.3. Sensorikmessungen an verschiedenen Materialien auf Basis von nanostrukturiertem Ceroxid**

Das Gassensorbauteil verfügt über Platinkontakte, über welche sowohl die Temperaturregelung über ein externes Netzteil, als auch die Datenübertragung an das Datenerfassungsgerät möglich ist. Das zuvor präparierte Sensortemplat wird in die Halterung des Messkopfes eingespannt. Die Messzelle umfasst eine Glaszelle mit vier Zugängen (drei Zugänge horizontal zur Halterung des Gassensors sowie zur Gaszuleitung bzw. -ableitung, ein vertikaler Zugang zur Temperaturbestimmung). Sie wird verschlossen und die Messzelle sowie die zuführenden Teilgasströme mit Hilfe eines Heizbandes auf 100°C vorgeheizt. Das Datenerfassungsgerät und das Pyrometer sind mit einem Computer verbunden, so dass die erhaltenen Messdaten der Widerstandsmessung (von bis zu  $10^8$  Ohm) sowie der Temperaturaufzeichnung elektronisch bearbeitet werden können. Anschließend erfolgt die Zuleitung von reinem Inertgas unter Aufnahme der Grundlinie. Die Messzelle wird nun auf 700°C aufgeheizt, dabei, falls notwendig, viertelstündlich nachreguliert und die Messung gestartet. Vor der eigentlichen Messung des sensitiven Materials auf dem Sensortemplat erfolgt die Messung des reinen Sensortemplats. Dazu wird alternierend ein Gasstrom von Analytgas (Sauerstoff in Stickstoff) bzw. Inertgas (Stickstoff bzw. Argon) je Zyklus über die jeweiligen Massendurchflussregler zugeführt. Die Messung wird über mehrere Zyklen und eine Gesamtmessdauer von vier Stunden durchgeführt. Anschließend wird die Messzelle mit Inertgas gespült und auf RT abgekühlt. Als Analytgas wird Sauerstoff in Stickstoff (5.0) verwendet. Als Inertgas wird Stickstoff bzw. Argon eingesetzt. Zeigt die Messung keine Widerstandsaufzeichnung, erfolgt die eigentliche Messung des Chemoresitors analog nach dem Präparieren des Sensors.

### **6.7.4. Präparation der Sensortemplate**

Nach zuvor durchgeführter sensorischer Blindmessung der Leitfähigkeit wird das Sensortemplat zunächst mit einem dünnen Film einer 16 gewichtsprozentigen PMMA-Lösung (siehe Abschnitt 5.3.1) überzogen. Im Anschluss erfolgt die Benetzung mit dem zu messenden Oxid. Der Oxidfilm wird hierbei auf das Templat gepresst und anschließend bei RT für 12 Stunden getrocknet. Im Anschluss erfolgt die Entfernung des als Bindemittel verwendeten PMMA bei 450°C über vier Stunden. Nach Abkühlung auf RT kann das Templat der Messung unterzogen werden.

### **6.7.5. Auswertung der erhaltenen Daten (sauerstoffsensitive Messungen)**

Die nachfolgende Datenbearbeitung erfolgt am Computer unter Zuhilfenahme der Programme BenchLink Data Logger 3 (Datenerfassung) und InfraWin (Pyrometer) zur Auswertung der Daten zur Widerstands- und Temperaturmessung.

---

## Abbildungsverzeichnis

---

- Abbildung 1: Räumliche Darstellung der Elementarzelle des Fluorit-Kristallstrukturtyps, wie er im Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) vorliegt. <sup>[19]</sup> \_\_\_\_\_ 4
- Abbildung 2: Phasendiagramm von Ceroxid <sup>[18]</sup>. \_\_\_\_\_ 7
- Abbildung 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SEM) eines menschlichen Haars, umgeben von elektrisch gesponnenen Polyvinylalkoholfasern <sup>[15]</sup>. \_\_\_\_\_ 10
- Abbildung 4: Aufnahme der Elektrosplinnapparatur (links) und allgemeines Schema zu deren Konstruktion (rechts). \_\_\_\_\_ 10
- Abbildung 5: Schritte zur Ausbildung eines Polymerfadens an der Tropfenoberfläche durch das Anlegen eines elektrischen Feldes während des Elektrosplinnens; Schritt A zeigt die Tropfenbildung an der Kanülenspitze, Schritt B die bei Anlegen einer Hochspannung eintretende „jet“-Bildung und Schritt C die aufgrund des angelegten elektrischen Feldes verursachte konusförmige Verformung des Flüssigkeitsstrahls <sup>[34]</sup>. \_\_\_\_\_ 11
- Abbildung 6: Bildung eines Polymerfadens („jet“) (links) und nachfolgende Schleifenbildung (rechts) auf dem Weg zur Gegenelektrode <sup>[34]</sup>. \_\_\_\_\_ 12
- Abbildung 7: Schema zum Ablauf des Endo- und Exotemplatverfahrens; nach Beschichtung des Templats mit einer benetzenden Lösung und seiner nachfolgenden Entfernung wird ein entsprechender poröser Feststoff großer Oberfläche erhalten <sup>[48]</sup>. \_\_\_\_\_ 13
- Abbildung 8: Schema des Exotemplatverfahrens; je nach Verbund von Poren bzw. Bulkmaterial ergeben sich zwei unterschiedliche Verfahrensweisen. Links ist das Verfahren ausgehend von einem bikontinuierlichen Feststoff als Templat gezeigt (Porensystem und Bulkmaterial erstrecken sich über die gesamte Probe), rechts liegt ein Bulkmaterial mit diskontinuierlichem Porensystem vor (nur der Feststoff besteht aus einer Phase, die Poren liegen in der sog. strukturellen Porosität vor) <sup>[48]</sup>. \_\_\_\_\_ 14
- Abbildung 9: Aufnahme eines Fließes aus Polymerfasern, das durch eine Sprüh-Beschichtung (Exotemplatverfahren) mit einer cerhaltigen Sollösung imprägniert wird. Dazu wird das Faserfließ je nach Benetzungsverhalten in einer oder mehreren Etappen benetzt. \_\_\_\_\_ 15
- Abbildung 10: Schema des Sol-Gel-Verfahrens zur Gewinnung pulveriger oder formgebundener anorganischer Keramiken <sup>□</sup>. \_\_\_\_\_ 16
- Abbildung 11: Schema zum Aufbau möglicher Mizellenstrukturen in tensidhaltigen Lösungen <sup>□</sup> a): allgemeine Darstellung einer Monomereinheit, b): Aggregation von Monomeren zu einer Doppelschicht, c): Ausbildung einer einfachen sphärischen Mizellenstruktur, d): Ausbildung einer zylindrischen Mizellenstruktur). \_\_\_\_\_ 17
- Abbildung 12: Reaktionsmechanismus zur Direktsynthese von Dimethylcarboxylat mittels Methanol und Kohlendioxid <sup>[4]</sup>. In einem ersten Reaktionsschritt erfolgt die Umsetzung von Methanol mit oberflächenadsorbierten mono- bzw. bidentat gebundenen Hydroxylgruppen ( $M = \text{Ce}$ ). Die monodentat gebundene Methoxyspezies wird dann mit Kohlendioxid und einem weiteren Molekül Methanol unter Bildung von

Dimethylcarboxylat (DMC) umgesetzt. Im Falle der bidentat gebundenen Methoxyspezies erfolgt keine Umsetzung zum Produkt. _____	19
Abbildung 13: Schema der Lichtanregung in einem oxidischen Festkörper. Der Anregungsprozess mittels eines Lichtquants ( $h\nu$ ) erfolgt unter Bildung eines Elektronen-Loch-Paares. Es existieren verschiedene Relaxationsprozesse zur Relaxation des Ladungspaares. Die Prozesse A und B beschreiben Rekombinationsprozesse von Elektron und Loch an der Partikeloberfläche bzw. innerhalb des Festkörperpartikels. Prozessschritt C zeigt die Reduktion eines Akzeptormoleküls A zu $A^-$ mit einem Elektron. Prozessschritt D zeigt die Oxidation einer Donatorspezies D zu $D^+$ durch ein zuvor generiertes Loch. _____	22
Abbildung 14: Mesomere Strukturformeln des Farbstoffs Methylenblau. _____	23
Abbildung 15: Schema zur Ausbildung einer Raumladungszone und Bandverbiegung. $E_C$ bezeichnet die Lage des Leitungsbandes, $E_F$ die Lage des Fermi-niveaus, $E_V$ die Lage des Valenzbandes. Bild a) zeigt das Energieschema der Bandstruktur im Halbleiter. Bild b) zeigt die infolge der erhöhten Konzentration negativer Ladungen an der Grenzfläche stattfindende Bandverbiegung. _____	24
Abbildung 16: Aufbau eines Chemoresistors. Dieser wird im Gleichstrommodus betrieben. Die sensorisch aktive Schicht des Ceroxids befindet sich auf einem isolierenden Substrat (Aluminiumoxid). Die Probe wird mit den darauf befindlichen Platinkontakten kontaktiert. Der elektrische Widerstand setzt sich aus drei einzelnen Widerständen zusammen; $R_S$ ist der Widerstand der Sensoroberfläche, $R_B$ der Widerstand im Festkörper und $R_I$ der Widerstand an der Grenzfläche zwischen Festkörper und isolierendem Substrat. _____	27
Abbildung 17: Allgemeiner Verlauf der Sensorrückmeldung in Abhängigkeit von der Analytkonzentration. Die Rückmeldung setzt sich aus dem Basislinienbereich, dem dynamischen Bereich und dem Sättigungsbereich zusammen. Analyt 1-3 weisen unterschiedliche Detektionsgrenzen auf und besitzen demnach unterschiedlich große dynamische Bereiche. _____	28
Abbildung 18: Schema zur Ausbildung einer Raumladungszone und Bandbeugung in einem Halbleiter nach Ionosorption von Sauerstoff <sup>[75]</sup> . $E_C$ , $E_F$ und $E_V$ stellen die energetische Lage des Leitungsbandes, des Fermi-Niveaus bzw. des Valenzbandes dar <sup>[75]</sup> . _____	29
Abbildung 19: Struktur- und Bandmodell eines polykristallinen Halbleiters zur Beschreibung des Einflusses der Korngrenzen auf die Leitfähigkeit des oxidischen Materials. Die linke Graphik zeigt den Festkörper vor der Zugabe des reduzierenden Gases Kohlenmonoxid. In der rechten Graphik ist die Entfernung des ionosorbierten Sauerstoffs von der Oberfläche in Form von Kohlendioxidmolekülen dargestellt. Durch die Desorptionsprozesse erfolgt eine Verringerung der Schottkybarriere im Bereich der Korngrenzen und dadurch ein Anstieg der Leitfähigkeit <sup>[75]</sup> . _____	30
Abbildung 20: SEM-Aufnahme elektrogesponnener PMMA-Fasern. Die Fasern liegen nach dem Abspinnen aus der Polymerlösung in Form eines dichten ungeordneten Faserfließes vor. Der Faserdurchmesser beträgt bei einer Betriebsspannung von 26,8 kV und einem Elektrodenabstand von 15 cm 1,3 $\mu\text{m}$ . _____	34



- Abbildung 21: Schema des Templatverfahrens. Unter Verwendung des Tensids Pluronic P123<sup>®</sup> wird das zuvor elektrogenesponnene Polymerfasertemplat mit einem anorganischen Sol benetzt. Anschließend erfolgt die Umsetzung des oxidischen Grünkörpers unter Entfernung des Polymertemplats. Dies erfolgt in zwei Schritten über einen Kaltplasmaprozess und anschließender Kalzinierung. Man erhält das Ceroxid in 1D-Strukturierung in Form eines Faserverbundes <sup>[88]</sup>. 34
- Abbildung 22: SEM-Aufnahme und das zugehörige SAED Beugungsbild des reinen kalzinierten Ceroxids, CeO<sub>2</sub>, (350°C). Die SEM-Aufnahme zeigt die mit Hilfe der Verwendung eines Polymertemplats generierte faserartige Strukturierung. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung elektrogenesponnener PMMA-Fasern aus wässriger anorganischer Sollösung gewonnen und anschließend kalziniert (350°C). 35
- Abbildung 23: TEM-Aufnahmen von nanokristallinem Ceroxid. Die linke Aufnahme stellt die schichtförmige Oxidstruktur dar, welche im Bereich zwischen den Ceroxidröhren gebildet wird und diese dadurch stabilisiert. In der rechten Aufnahme ist die Nanostrukturierung dargestellt. Die Partikelgröße beträgt 4,6 nm. 36
- Abbildung 24: Röntgendiffraktogramm des Ceroxids nach Kalzinierung (350°C). Die Probe wurde über eine Templatsynthese, unter Verwendung elektrogenesponnener PMMA-Fasern und einer cerhaltigen anorganischen Sollösung, in nanokristalliner Form synthetisiert. 36
- Abbildung 25: Raman-Spektrum des kalzinierten nanokristallinen Ceroxids, CeO<sub>2</sub> (350°C). Das Oxid entstammt einer Templatsynthese, in welcher ein cerhaltiges anorganisches Sol mittels Sprüh-Beschichtung auf ein Polymerfasertemplat aufgebracht und anschließend nach thermischer Behandlung in reiner Form erhalten wird. Das charakteristische Ramansignal bei 462 cm<sup>-1</sup> dient als Nachweis des kubischen Fluorittyps (CeO<sub>2</sub>). 37
- Abbildung 26: Röntgenphotoelektronenspektroskopie des kalzinierten Ceroxids, CeO<sub>2</sub> (links: Ce 3d Emissionsspektrum; Kalzinierung der Probe bei 350°C) sowie ein Literaturspektrum (rechts) <sup>[94]</sup>. An die experimentellen Daten (mitte) wurde unter Verwendung verschiedener Einzelkurven (unten) und einer Basislinie (mitte, grün) ein Kurvenverlauf angepasst. Die Güte der Anpassung zwischen Originaldaten (mitte, rot) und angepasstem Kurvenverlauf (mitte, blau) wird durch die Kurve der Fehlerdifferenz (oben) angegeben. Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Polymerfasertemplats aus cerhaltiger anorganischer Sollösung gewonnen. 38
- Abbildung 27: XPS O 1s Emissionsspektren von Ceroxid. Links: XPS-Emissionsspektrum des synthetisierten Ceroxids. Der hohe Wert des Hauptpeaks bei 546 eV wird O<sup>2-</sup> Ionen zugeordnet, während die zu höheren Werten verschobene Schulter bei 548 eV einem möglichen Anteil von Sauerstoffionen verschiedener Ladungszustände auf der Oberfläche (O<sup>δ-</sup> Ionen) oder der Anwesenheit von OH<sup>-</sup> oder Carbonatgruppen auf der Oxidoberfläche zugeschrieben werden kann <sup>[94]</sup>. Rechts: Vergleichsspektrum von nanokristallinem Ceroxid <sup>□</sup> 39

- Abbildung 28: Emissionsspektrum der Tageslichtlampe (Fa. Exo Terra<sup>®</sup>, Modell Repti Glow). Die Lampe wurde zur Untersuchungen des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau an Ceroxid verwendet. \_\_\_\_\_ 40
- Abbildung 29: UV-Vis Messung des charakteristischen Verlaufs der Absorbanz für Methylenblau (MB) in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der absorbierten Wellenlänge. Das gemessene Maximum der Absorbanz liegt für MB bei 666 nm. \_\_\_\_ 40
- Abbildung 30: Vergleichsmessung zum photokatalytischen Abbau von Methylenblau an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen) in wässriger Lösung unter Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht (schwarze Linie) bzw. mit einer Tageslichtlampe (rote Linie) gegen eine Messung ohne Katalysator (ohne Katalysator). Die Absorbanzmessungen wurden zu verschiedenen Zeitpunkten der Belichtung vorgenommen und anschließend die jeweiligen Werte des Maximums der Absorbanzkurve von MB aufgetragen. \_\_\_\_\_ 41
- Abbildung 31: UV-Vis-Messungen zum Abbau von Methylenblau (MB) an übergangsmetalldotiertem Ceroxid in wässriger Lösung. Es werden Messreihen von einem Molprozent (links) bzw. zwei Molprozent (rechts) an Übergangsmetalldotierung betrachtet. Die Abnahme des Absorbanzmaximums von MB bei 666 nm wurde zu verschiedenen Zeitpunkten der Belichtung betrachtet und dann diese Maximawerte gegen die Belichtungsdauer aufgetragen. \_\_\_\_\_ 42
- Abbildung 32: SEM- und TEM-Aufnahme des kalzinierten dotierten Ceroxids (ein Molprozent Nickelionen). Das keramische Material wurde durch eine templatgesteuerte Synthese aus einem anorganischen Sol hergestellt und danach kalziniert (350°C). Die TEM-Aufnahme (links) zeigt die im Oxid vorliegende Nanostrukturierung (Kristallitgröße: 5,6 nm). Die SEM-Aufnahme (rechts) zeigt die aufgrund der Verwendung einer Templatsynthese im Material generierte 1D-Strukturierung. \_\_\_\_\_ 43
- Abbildung 33: Röntgendiffraktogramm des mit einem Molprozent Nickelionen dotierten Ceroxids. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Beschichtung eines elektrogenesponnenen Polymerfasertemplats mit einer anorganischen cerhaltigen Sollösung gewonnen und bei 350°C kalziniert. \_\_\_\_\_ 44
- Abbildung 34: Ramanuntersuchungen an mit Nickelionen dotiertem Ceroxid; oben: Ramanspektrum von dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen). Das Oxid wurde in nanokristalliner Form zuvor durch eine templatgesteuerte Synthese und nachfolgender Kalzinierung (350°C) erhalten; unten: Vergleichsspektrum von  $\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$  <sup>[103]</sup>. \_\_\_\_\_ 45
- Abbildung 35: XPS Ce3d Spektren des mit Nickelionen dotierten Ceroxids, (von links nach rechts: 1; 2; 3 Molprozent Nickeldotierung). Zusätzlich ist ein Ce 3d Vergleichsspektrum angegeben (a)  $\text{Ce}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$ ; b)  $\text{Ce}_{0,6}\text{Zr}_{0,3}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_x$  <sup>[103]</sup>. Das Oxid wurde jeweils nach einer templatgesteuerten Synthese aus anorganischem Sol an einem elektrogenesponnenen Fasertemplat synthetisiert und nach Kalzinierung (350°C) in reiner Form erhalten. \_\_\_\_\_ 46
- Abbildung 36: XPS O1s Emissionsspektren von nanokristallinem dotierten Ceroxid (von links nach rechts: 1; 2; 3 Molprozent Nickeldotierung) sowie Vergleichsspektren

---

(a)Ce<sub>0,9</sub>Ni<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub>; b)Ce<sub>0,6</sub>Zr<sub>0,3</sub>Ni<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub>) <sup>[1]</sup>. Die ceroxidbasierten Materialien wurden nach einer templatgesteuerten Synthese aus anorganischem Sol mittels eines elektrogenesponnenen Fasertemplats hergestellt und bei 350°C kalziniert. \_\_\_\_\_ 47

Abbildung 37: Untersuchung der photokatalytischen Aktivität verschiedener seltenerd-dotierter Ceroxidproben für einen Dotierungsgrad von einem (links) bzw. zwei Molprozent an Seltenerdmetall am Beispiel des photochemischen Abbaus von Methylenblau in wässriger Lösung. Die photokatalytische Aktivität ist als zeitliche Abnahme des Absorbanzmaxima (bei 666 nm) von Methylenblau aufgetragen. \_\_\_\_ 48

Abbildung 38: Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von dotiertem Ceroxid in Abhängigkeit vom jeweiligen Dotierungsgrad an Gadoliniumionen. Die Aktivitätsmessung erfolgt am Beispiel des photokatalytischen Abbaus von Methylenblau (MB) in wässriger Lösung. Dargestellt ist die zeitliche Abnahme des Maximawertes der Absorbanz (bei 666 nm) für Methylenblau. Die oxidischen Dotierungsmaterialien wurden zuvor nach einer Templatsynthese aus anorganischer Sollösung an elektrogenesponnenem Fasertemplat hergestellt und kalziniert (350°C). 49

Abbildung 39: TEM-Aufnahme der dotierten Ceroxidproben nach der Kalzinierung bei 350°C (links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, rechts: 7 Molprozent Gadoliniumionen; unten: 22 Molprozent Gadoliniumionen). Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt für 0,5 Molprozent 4,1 nm, bei 7 mol% an Dotierung 6,9 nm und für 22 mol% Dotierung 4,2 nm. Die oxidischen Materialien wurden zuvor mittels einer Templatsynthese aus anorganischer Sollösung an elektrogenesponnenem Fasertemplat synthetisiert. \_\_\_\_\_ 50

Abbildung 40: Abbildung der Röntgendiffraktogramme von dotiertem Ceroxid nach erfolgter Rietveld-Verfeinerung (links). Es wurden ceroxidbasierte Proben mit den Dotierungsgraden 0,5; 7 sowie 22 Molprozent Gadoliniumionen untersucht. Zur besseren Darstellung der Reflexverschiebung ist der Bereich des Diffraktogramms zwischen 25 – 35° vergrößert abgebildet (rechts). \_\_\_\_\_ 51

Abbildung 41: Raman-Spektren zu Ceroxid mit unterschiedlichem Dotierungsgrad an Gadoliniumionen (Gd<sup>3+</sup>); oben links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, oben rechts: 7 Molprozent Gadoliniumionen, unten: 22 Molprozent Gadoliniumionen. Die oxidischen Proben wurden zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus wässriger Sollösung hergestellt und anschließend kalziniert (350°C). \_\_\_\_\_ 53

Abbildung 42: links: XPS Ce 3d Emissionsspektren des dotierten Ceroxids mit unterschiedlichem Dotierungsgrad an Gadoliniumionen; links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, rechts: 22 Molprozent Gadoliniumionen; unten: Vergleichsspektrum zum Ce 3d Photoemissionsspektrum (a) Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>1,95</sub>; b) Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>) <sup>[107]</sup>. \_\_\_\_ 55

Abbildung 43: links: XPS Gd 4d Emissionsspektrum des dotierten Ceroxids mit einer Dotierungsrate von 0,5 Molprozent Gadoliniumionen; rechts: XPS Gd 3d Spektrum des mit 22 Molprozent Gadoliniumionen dotierten Ceroxids, unten: Vergleichsspektren [96,108]. Die Oxide wurden nach einer Templatsynthese aus wässriger anorganischer Sollösung gewonnen. \_\_\_\_\_ 56

Abbildung 44: links: XPS O1s Emissionsspektren zu dem mit Gadoliniumionen dotierten Ceroxid; links: 0,5 Molprozent Gadoliniumionen, rechts: 22 Molprozent

---

Gadoliniumionen. Die Oxide wurden zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus wässriger Sollösung an elektrogesponnener Fasertemplatstruktur synthetisiert und kalziniert (350°C). \_\_\_\_\_ 57

Abbildung 45: Raman-Spektrum und das zugehörige SAED pattern des kalzinierten Gadoliniumoxids ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) (500°C). Das Oxid wurde zuvor nach einer Templatsynthese mit Hilfe eines elektrogesponnenen Fasertemplats sowie einer anorganischen Sollösung hergestellt und nachfolgend kalziniert (350°C). \_\_\_\_\_ 57

Abbildung 46: Kristallstruktur von Gadoliniumoxid,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (isomorph-kubische Mangan (III) oxidstruktur). Das Oxid kristallisiert bei Raumtemperatur in der als C-Typ bezeichneten Modifikation. \_\_\_\_\_ 58

Abbildung 47: XPS Spektren des Gadoliniumoxids,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (links: Gd 4d Emissionsspektrum; rechts: O1s Emissionsspektrum). Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogesponnenen Polymerfasertemplats aus wässriger Sollösung hergestellt und nachfolgend kalziniert (500°C). \_\_\_\_\_ 59

Abbildung 48: EDS-Untersuchung der Probenoberfläche von kalziniertem Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von 22 Molprozent Gadoliniumionen. Die rot markierten Signale wurden für das nachfolgende *mapping* verwendet, um eine orts aufgelöste elementspezifische Analyse des dotierten Ceroxids zu ermöglichen. Die Probe wurde zuvor mittels einer templatgesteuerten Synthese aus einem anorganischen Sol gewonnen. \_\_\_\_\_ 59

Abbildung 49: rechts: SEM-Aufnahme des mit 22 Molprozent Gadoliniumionen dotierten nanokristallinen Ceroxids. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogesponnenen Fasertemplats aus wässriger anorganischer Sollösung synthetisiert und kalziniert (350°C). Die HAADF-Aufnahme (links) der untersuchten Probenfläche des kalzinierten Ceroxids mit 22 Molprozent Gadoliniumionen ist im linken Bild gezeigt. Die orange gerahmte Fläche innerhalb der HAADF-Aufnahme stellt die mapping area dar, die in gelb gehaltene Fläche eine Referenzfläche zur drift Korrektur des Elektronenstrahls. Die Pixelgröße der Karte beträgt 4 nm. Deutlich zu erkennen ist die mittels Fasertemplat generierte 1D Strukturierung des Oxids in der rechten SEM-Aufnahme. \_\_\_\_\_ 60

Abbildung 50: HAADF *mapping* Aufnahmen zur elementspezifischen Identifikation cer- bzw. gadoliniumreicher Probenabschnitte innerhalb des untersuchten Probenbereichs von 100 x 100 nm einer Probe von dotiertem Ceroxid (22 Molprozent Gadoliniumionen). Links: cer-spezifische Karte, Mitte: gadoliniumspezifische Karte, Rechts: *false colour mapping* (farblich gekennzeichneten Unterscheidung cer- (rot) bzw. gadoliniumreicher Probenbereiche (grün) innerhalb der untersuchten Fläche. \_ 61

Abbildung 51: Zusammenfassung der Messresultate aus der Untersuchung zur katalytischen Aktivität von nanostrukturiertem Ceroxid am Beispiel der Direktsynthese von Dimethylcarboxylat in flüssiger Phase. Das Balkendiagramm enthält die Daten zu Gleichgewichtsumsatz (Y) sowie Massenanteil (w) an hergestelltem Dimethylcarboxylat (DMC) in Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Katalysatormaterial (Ceroxid). Die Proben 1-3 wurden nach einer templatgesteuerten

---

Synthese hergestellt und anhand verschiedener Oberflächenbehandlungen auf ihre katalytische Aktivität getestet. Die Referenzprobe entstammt einem Oxalat-Fällungsprozess. \_\_\_\_\_ 62

Abbildung 52: TEM- und SEM-Aufnahme des nanokristallinen Ceroxids vor der Untersuchung der katalytischen Aktivität. Es wurde zuvor über eine Templatsynthese unter Verwendung elektrogenespinnener PMMA-Fasern aus anorganischer Sollösung und anschließender Plasmabehandlung nach Kalzinierung bei 350°C erhalten. Die linke TEM-Aufnahme zeigt, dass das Oxid durchgehend nanokristallin vorliegt. Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt 5,4 nm. Die SEM-Aufnahme (rechts) zeigt die mit Hilfe des Polymerfasertemplats generierte 1D Strukturierung innerhalb des oxidischen Schichtmaterials. \_\_\_\_\_ 63

Abbildung 53: XRD-Spektren von Ceroxid. Die Proben wurden einer Vergleichsmessung zur Untersuchung ihrer katalytischen Aktivität am Beispiel der Carboxylierungsreaktion von Methanol in flüssiger Phase unterzogen. Der linke Graph zeigt die charakteristischen Reflexe des reinen Ceroxids, welches nach der Oxalat-Gel-Methode hergestellt wurde. Der rechte Graph zeigt die röntgenographischen Daten zu dem nach Sol-Gel-Methode synthetisierten Ceroxids, jeweils vor und nach der betrachteten Carboxylierungsreaktion. \_\_\_\_\_ 64

Abbildung 54: TEM-Aufnahme des nach einem Templatverfahren aus anorganischer Sollösung synthetisierten kalzinierten Ceroxids nach der DMC Synthesereaktion. Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogenespinnenen Fasertemplats gewonnen. \_\_\_\_\_ 65

Abbildung 55: Raman Spektrum von Ceroxid,  $\text{CeO}_2$  (links: vor der Reaktion, rechts: nach der Reaktion). Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus cerhaltiger wässriger Sollösung unter Verwendung eines elektrogenespinnenen Fasertemplats gewonnen und anschließend kalziniert (350°C). \_\_\_\_\_ 65

Abbildung 56: SEM Aufnahme des binären Oxids ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ) nach der Kalzinierung (750°C). Die Aufnahme zeigt die mittels Templatsynthese generierte 1D Strukturierung des oxidischen Materials. \_\_\_\_\_ 66

Abbildung 57: TEM-Aufnahme des binären Oxids ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ). Das Oxid wurde nach einer templatgesteuerten Synthese aus einem cer- und zirkoniumhaltigen Sol hergestellt und kalziniert (750°C). Es ist durchgehend kristallin (5 nm). \_\_\_\_\_ 66

Abbildung 58: Röntgendiffraktogramme binärer Oxide aus Ceroxid und Zirkoniumoxid; links: Cer und Zirkonium liegen im molekularen Verhältnis von 1:1 vor ( $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ), rechts: Cer und Zirkonium liegen im molekularen Verhältnis von 0,9:0,1 vor ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ). Die oxidischen Materialien wurden zuvor nach einer Templatsynthese aus einem cer- und zirkoniumhaltigen Sol hergestellt. \_\_\_\_\_ 67

Abbildung 59: Raman Spektrum des binären Oxids (links:  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , rechts:  $\text{Ce}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_2$ ). Das oxidische Material wurde zuvor jeweils nach einer templatgesteuerten Synthese aus elektrogenespinnenen Polymerfasertemplat unter Verwendung eines cer- und zirkoniumhaltigen Sols hergestellt und anschließend bei 750°C kalziniert. \_\_\_\_\_ 68



- Abbildung 60: Graphische Auftragung des nach der Reaktion erzielten Massengehalts an DMC in Abhängigkeit von der gewählten Prozesstemperatur nach Claus et al. <sup>[4]</sup>. Dargestellt ist der Einfluß der Temperatur bei der Synthese von DMC an Mischoxidkatalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung der allgemeinen Formel  $x\text{CeO}_2\text{-}y\text{ZrO}_2$  ( $y=100\text{-}x\text{Gew.-%}$ ) mit  $X=100$  (■),  $80$  (□),  $60$  (▲),  $40$  (△),  $20$  (◆) und  $0$  Gew.-% (◇) \_\_\_\_\_ 69
- Abbildung 61: NIR Spektren des binären Oxids ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $x = 0,5; 0,9$ ). Das oxidische Material wurde zuvor jeweils nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines cer- und zirkoniumhaltigen Sols hergestellt und anschließend bei  $750^\circ\text{C}$  kalziniert. \_\_\_\_\_ 70
- Abbildung 62: SEM Aufnahme des ternären Oxids, bestehend aus Siliziumdioxid als Trägermaterial und darauf abgeschiedenem Mischoxid aus Ceroxid und Zirkoniumoxid ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ ). Das Material wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines Stöbersols hergestellt und anschließend kalziniert ( $750^\circ\text{C}$ ). Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigt die aufgrund der Verwendung des Fasertemplats im Material generierte 1D Strukturierung. \_\_\_\_\_ 71
- Abbildung 63: TEM-Aufnahmen zum kalzinierten ternären Oxid, bestehend aus dem als Trägermaterial verwendeten Siliziumdioxid und einem darauf abgeschiedenen binären Oxid von Cer- und Zirkoniumoxid ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ). Die linke Aufnahme zeigt die Packung der amorphen Silikapartikel. Diese wurden mittels Stöberprozess synthetisiert. Der Durchmesser der Stöberpartikel beträgt  $152\text{ nm}$ . In der rechten Aufnahme ist das kalzinierte Oxid gezeigt. Zwischen den als Templatform verwendeten Silikapartikeln wurde nach dem Stöberprozess ein organisches Sol mittels Sprüh-Beschichtung aufgebracht. Dieses Sol setzt sich während der Templat-synthese zwischen den zuvor hergestellten Stöberkugeln ab und stärkt deren Verbund in Form eines Haftmittels. Die durchschnittliche Partikelgröße des binären Oxids aus Cer- und Zirkoniumoxid nach der abschließenden Kalzinierung beträgt  $9,5\text{ nm}$ . \_\_\_\_\_ 72
- Abbildung 64: Röntgendiffraktogramm des kalzinierten ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ) <sup>[120]</sup>. \_\_\_\_\_ 73
- Abbildung 65; links: Raman-Messung des ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{Ce}_{0,13}\text{Zr}_{0,87}\text{O}_2$ ). Es sind sechs Raman-Moden zu erkennen. Die sechs Ramanbanden, fünf bei  $146, 263, 313, 459, \text{ und } 630\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine Schulter bei ca.  $560\text{ cm}^{-1}$ , zeugen von der stabilen tetragonalen Phase <sup>[105]</sup>, rechts: Vergleichsspektren zu verschiedenen Mischverhältnissen von  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$  in Mischoxiden <sup>[120]</sup>. \_\_\_\_\_ 73
- Abbildung 66; oben: Vergleich der NIR-Spektren von ternärem Oxid ( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ), reinem Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ) und reinem Zirkoniumoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) im Bereich von  $4500\text{-}7500\text{ cm}^{-1}$ . Das ternäre Oxid wurde zuvor über eine mehrstufige Synthese aus einem faserförmigen Templat durch einen nachfolgenden Stöberprozess sowie das Auftragen einer Sollösung und anschließender Kalzinierung ( $750^\circ\text{C}$ ) gewonnen; unten: NIR-Vergleichsspektrum <sup>[121]</sup>. \_\_\_\_\_ 74
- Abbildung 67: BF-TEM-Aufnahmen des quasi-ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ). Das Trägermaterial wurde nach einem Stöberprozess auf einem Polymerfasertemplat



---

hergestellt und dann nach Auftragen eines anorganischen Sols bei 750°C kalziniert. Deutlich zu erkennen ist die charakteristische Form der Stöber-Kugeln aus reinem Siliziumoxid in Abbildung (a). Die Abbildungen b)-d) zeigen die elementspezifisch eingefärbten Teilbereiche der untersuchten Probe. \_\_\_\_\_ 75

Abbildung 68: HAADF-STEM Aufnahme (links) und EDS Übersichtsspektrum (rechts) des quasi-ternären Oxids ( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ). Zur qualitativen Analyse der Elementverteilung wurde, wie in der linken Aufnahme dargestellt, ein *line scan* über eine Länge von 200 nm durchgeführt und so der lokale Anteil jedes Elements ermittelt. Die rechte Aufnahme des zugehörigen EDS-Spektrums weist die vorhandenen Anteile von Cer und Zirkonium im Bereich zwischen den Silikapartikeln nach. Das ternäre Oxid wurde zuvor über eine mehrstufige Synthese aus einem faserförmigen Stöbertemplat durch Auftragen einer Sollösung und anschließender Kalzinierung (750°C) gewonnen. \_\_\_\_\_ 76

Abbildung 69: Selektive EDS Linienprofile für Silizium (Si), Sauerstoff (O), Zirkonium (Zr) und Cer (Ce) entlang des im STEM-Modus untersuchten Probenabschnitts. Die Spektren zeigen den jeweiligen Anteil eines Elements in Abhängigkeit von dem untersuchten Flächenabschnitt auf der Probenoberfläche als Positionsangabe in Nanometern. \_\_\_\_\_ 77

Abbildung 70: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der sauerstoffsensitiven Widerstandsmessung an reinem nanokristallinem Ceroxid. Zur Festlegung der optimalen Messtemperatur wird eine Messung des elektrischen Widerstands innerhalb des Bereichs zwischen 500°C und 800°C vorgenommen. Die untersuchte Probe entstammt einer Biotemplatsynthese. Die Untersuchung der Sauerstoffsensitivität erfolgt unter alternierender Einspeisung von reinem Inertgas bzw. einer Zumischung von 10 sccm Sauerstoff in Argon. \_\_\_\_\_ 79

Abbildung 71: Schema des Aufbaus des verwendeten Sensortemplats. Die linke Abbildung zeigt die Platin-Kontakte, welche durch die zumessende Probe leitend verbunden werden. Der Heizkontakt auf der Rückseite des Templats ist in der rechten Abbildung dargestellt. \_\_\_\_\_ 81

Abbildung 72: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstands an nanostrukturiertem Ceroxid bei 700°C. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese aus anorganischer cerhaltiger Sollösung hergestellt. \_ 82

Abbildung 73: SEM- und TEM-Aufnahmen zu dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Kupferionen). Das oxidische Material wurde mittels einer templatgesteuerten Synthese aus wässriger anorganischer Sollösung synthetisiert. Das Oxid liegt nach Auswertung der TEM-Aufnahmen durchgehend nanokristallin (6,1 nm). In der rechten Abbildung ist die faserfließartige Netzstruktur des Oxids dargestellt. \_\_\_\_\_ 83

Abbildung 74: Röntgendiffraktogramm zu dotiertem Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Kupferionen. Das Oxid wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines elektrogewebenen Fasertemplats aus wässriger anorganischer Sollösung hergestellt und kalziniert (350°C). \_\_\_\_\_ 84

Abbildung 75: Raman Spektrum des dotierten nanokristallinen Ceroxids (links: ein Molprozent Kupferionen, rechts: zwei Molprozent Kupferionen). Das Oxid wurde zuvor

---

nach einer templatgesteuerten Synthese unter Verwendung eines Polymerfasertemplats aus wässriger cer- und kupferhaltiger Sollösung synthetisiert und anschließend kalziniert (350°C). \_\_\_\_\_ 85

Abbildung 76: Messung des elektrischen Widerstandes von dotiertem Ceroxid mit einem Dotierungsgrad von einem Molprozent Kupferionen in Abhängigkeit von der Konzentration an Sauerstoff (Analytgas). Das Oxid wurde zuvor mittels Templatsynthese aus anorganischer Sollösung synthetisiert und dann kalziniert (350°C). Die sensorischen Messungen wurden bei einer Temperatur von 700°C durchgeführt. Die durchschnittliche Dauer der Sensorantwort beträgt 21 Minuten. \_\_\_\_ 85

Abbildung 77: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstandes an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen) bei 700°C über einen Zeitraum von vier Stunden. Die oxidische Probe wurde nach einer Templatsynthese unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Fasertemplats aus wässriger anorganischer Sollösung präpariert und anschließend kalziniert (350°C). \_\_\_\_\_ 86

Abbildung 78: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstandes an einer Probe dotierten Ceroxids (zwei Molprozent Nickelionen). Das Oxid wurde zuvor über eine Templatsynthese (unter Verwendung eines faserförmigen Polymertemplats) aus anorganischer cer- sowie nickelhaltiger Sollösung gewonnen und bei 350°C kalziniert. \_\_\_\_\_ 87

Abbildung 79: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstands an dotiertem Ceroxid (drei Molprozent Nickelionen) bei 700°C über vier Stunden. Das oxidische Material wurde zuvor über eine templatgesteuerte Synthese aus anorganischer Sollösung unter Verwendung eines elektrogenesponnenen Polymerfasertemplats synthetisiert und danach bei 350°C kalziniert. \_\_\_\_\_ 88

Abbildung 80: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstands an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Nickelionen) bei 700°C über vier Stunden Messdauer. Das Oxid wurde aus anorganischer Sollösung durch einfache Kalzinierung bei 350°C gewonnen. \_\_\_\_\_ 88

Abbildung 81: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstands an mit Gadolinium dotiertem nanokristallinen Ceroxid (0,5 Molprozent Gadoliniumionen) bei 700°C über vier Stunden. Das oxidische Material wurde nach einer templatgesteuerten Synthese (unter Verwendung eines faserförmigen Polymertemplats) aus einem anorganischen Sol durch Kalzinierung bei 350°C in reiner Form gewonnen. \_\_\_\_\_ 89

Abbildung 82: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstands an dotiertem nanostrukturierten Ceroxid mit einer Dotierungsrate von einem Molprozent Gadoliniumionen (links) sowie eine zugehörige TEM-Aufnahme der untersuchten Probe (rechts). Die Partikelgröße beträgt 6,7 nm. Die sensorische Messung des kalzinierten Oxids erfolgte bei 700°C über eine Messdauer von vier Stunden. \_\_\_\_\_ 90

Abbildung 83: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstandes an dotiertem Ceroxid (ein Molprozent Gadolinium). Die Probe wurde zuvor nach einer templatgesteuerten Synthese (unter Verwendung einer Polymertemplatstruktur) aus wässriger anorganischer Sollösung synthetisiert. \_\_\_\_\_ 91

- 
- Abbildung 84: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Oberflächenwiderstands sowie TEM-Aufnahme des dotierten nanokristallinen Ceroxids (zwei Molprozent Gadoliniumionen) bei 700°C über eine Messdauer von vier Stunden. Die Partikelgröße beträgt 4,7 nm. Das Oxid wurde zuvor über eine templatgesteuerte Synthese (unter Verwendung eines elektrogesponnenes Polymertemplats) aus cerhaltiger anorganischer Sollösung hergestellt. \_\_\_\_\_ 91
- Abbildung 85: SEM-Aufnahme des nach einem Biotemplatverfahren hergestellten Ceroxidschichtmaterials (rechts) sowie des als Templatstruktur verwendeten Rosenblatts (links). Zu erkennen ist die Nachbildung der lamellaren Strukturierung des Templats. \_\_\_\_\_ 93
- Abbildung 86: TEM Aufnahme und SAED Muster des nach einem Biotemplatverfahren hergestellten reinen Ceroxids. Das Material entstammt einer Templatsynthese unter Verwendung von Rosenblättern als Templatstruktur. Die Partikelgröße beträgt 4,4 nm. Das zugehörige SAED pattern weist die charakteristischen Reflexe des kubischen Ceroxids (Fluorittyp) auf. \_\_\_\_\_ 93
- Abbildung 87: Ramanspektrum von Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ). Das Oxid wurde mittels Biotemplatsynthese hergestellt. Hierzu wird ein cerhaltiges Sol mittels Infiltration in eine Biotemplatstruktur (Rosenblatt) eingebracht und nach Kalzinierung in Form eines schichtförmigen Materials erhalten. Die bei  $462\text{ cm}^{-1}$  vorhandene Ramanbande dient als Nachweis des kubischen Fluorittyps. \_\_\_\_\_ 94
- Abbildung 88: Sauerstoffsensitive Messung von Ceroxid (bei 550°C kalzinert, bei 1100°C temperaturbehandelt) bei 700°C. Das Oxid wurde zuvor mittels Templatverfahren aus cerhaltiger Sollösung unter Verwendung von Rosenblättern als Biotemplat als Schichtmaterials synthetisiert. \_\_\_\_\_ 94
- Abbildung 89: Schema des lamellaren Aufbaus des Kompositmaterials aus Ceroxid und Dodecylsulfat. \_\_\_\_\_ 95
- Abbildung 90: TEM Aufnahme und SAED Muster des nach einem Kompositverfahren hergestellten Ceroxid/DS Materials. Das Komposit wurde hierfür aufgetropft und getrocknet (180°C). Das Material ist nanokristallin (4,2 nm). Das zugehörige SAED-Beugungsmuster weist das charakteristische Beugungsringmuster der kubischen Fluoritphase des Oxids ( $\text{CeO}_2$ ) auf. \_\_\_\_\_ 96
- Abbildung 91: Sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstands einer Probe von Ceroxid nanosheets/ DS Kompositmaterials. Die sensorisch aktive Schicht wurde zuvor auf das Sensortemplat aufgetropft und anschließend bei 180°C getrocknet. Die sauerstoffsensitive Messung des elektrischen Widerstandes wird bei einer Temperatur von 700°C über vier Stunden durchgeführt. \_\_\_\_\_ 96
- Abbildung 92: Schematische Darstellung des Elektrosponnverfahrens zur Generierung kontinuierlicher Polymerfasern in Form eines dichten Fließes. Bei Angelegen einer Hochspannungsquelle werden Polymertropfen an der Kanüle verformt und bilden einen dünnen Flüssigkeitsstrahl („jet“) aus. Dieser wird zur Gegenelektrode hin beschleunigt und unter Verdunstung der darin enthaltenen Lösemittel in kontinuierlicher Arbeitsweise in Form eines festen Faserfließes auf der hier blau dargestellten Gegenelektrode abgeschieden. \_\_\_\_\_ 103
-

---

Abbildung 93: TEM Aufnahmen von Ceroxid, dotiert mit 22 mol-% Gadoliniumionen. __	121
Abbildung 94: TEM Aufnahmen von Ceroxid, dotiert mit 7 mol-% Gadoliniumionen. ____	121
Abbildung 95: TEM Aufnahmen von Ceroxid, dotiert mit 0,5 mol-% Gadoliniumionen. _	122
Abbildung 96: Spektren der UV-Festkörpermessungen an reinem und mit Gadoliniumionen dotiertem Ceroxid (0,5; 1; 2; 3; 7; 22 mol-%). _____	124



---

## 7. Anhang

---

### 7.1. TEM Aufnahmen zu dotiertem Ceroxid mit unterschiedlichem Dotierungsgrad an Gadoliniumionen (Abbildung 24):

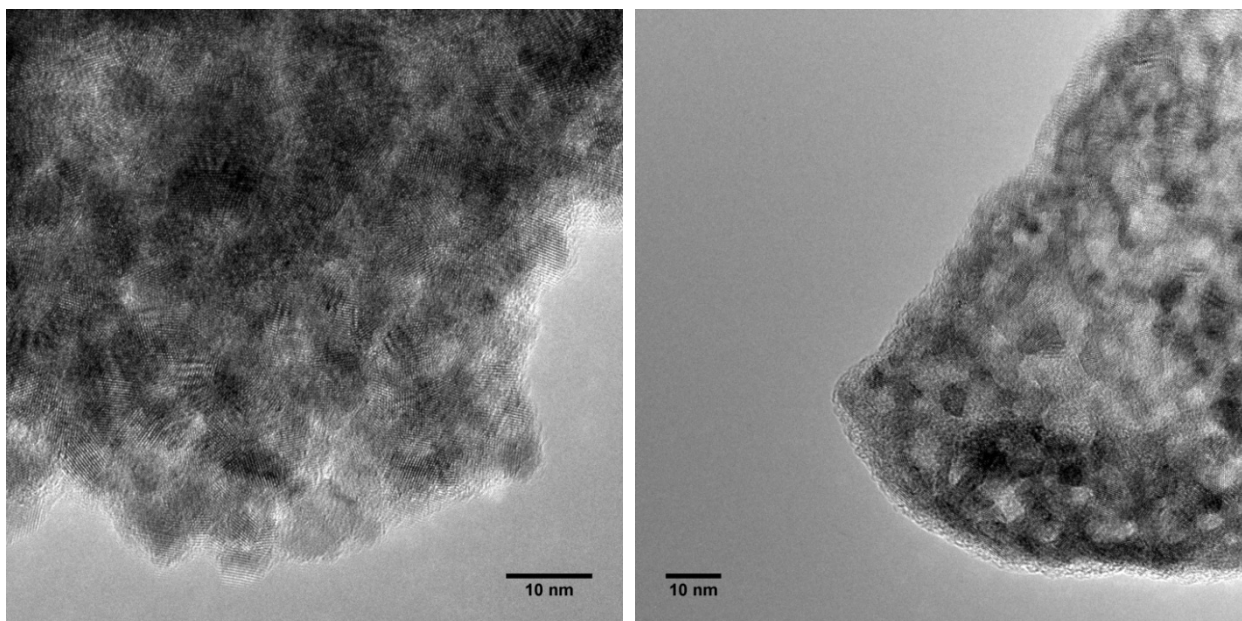


Abbildung 93: TEM Aufnahmen von Ceroxid, dotiert mit 22 mol-% Gadoliniumionen.

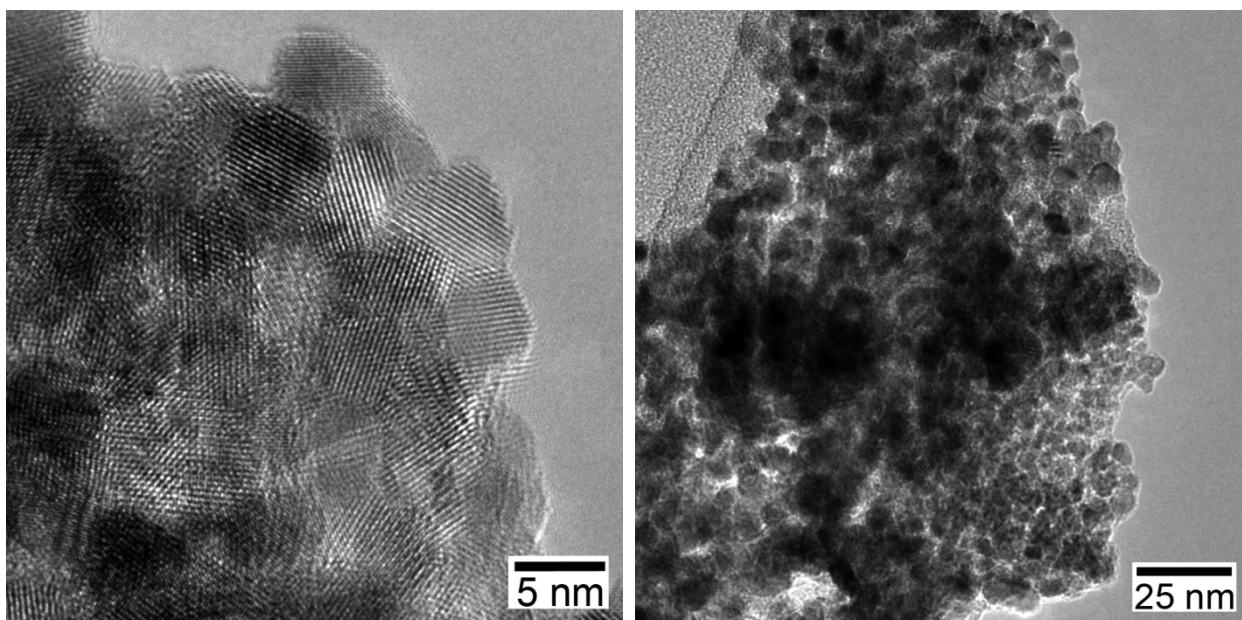


Abbildung 94: TEM Aufnahmen von Ceroxid, dotiert mit 7 mol-% Gadoliniumionen.

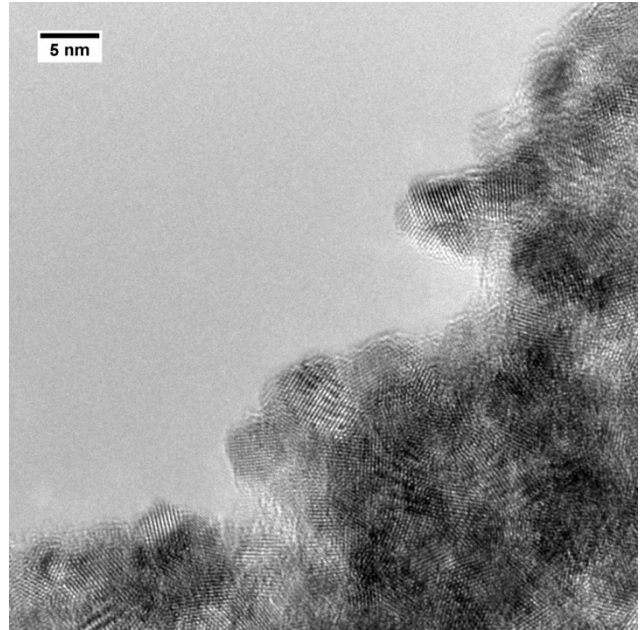
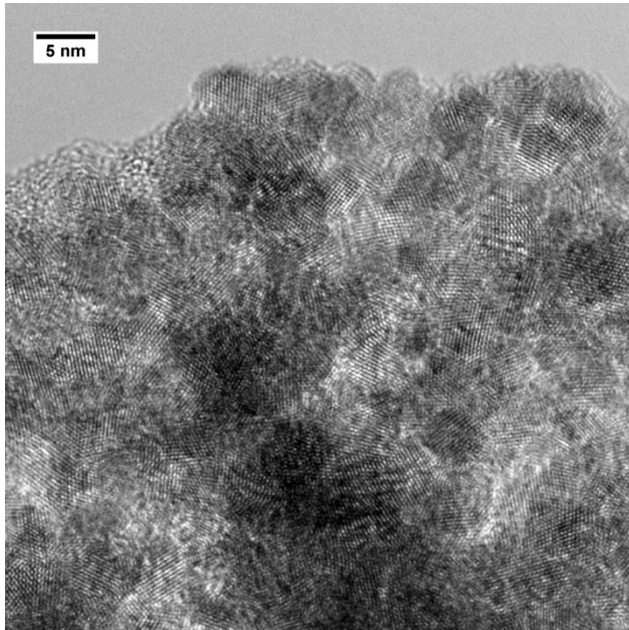


Abbildung 95: TEM Aufnahmen von Ceroxid, dotiert mit 0,5 mol-% Gadoliniumionen.



## 7.2. UV-Festkörpermessungen an reinem und dotiertem Ceroxid (Praying Mantis®)

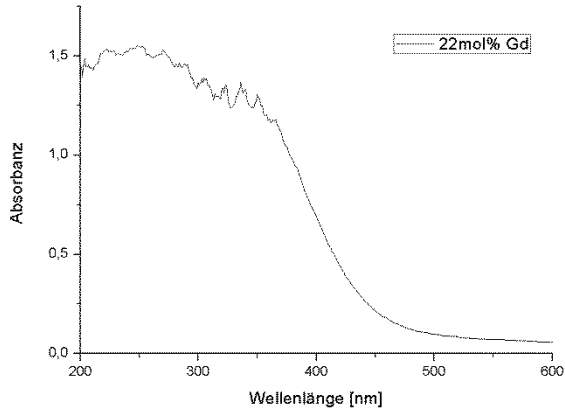
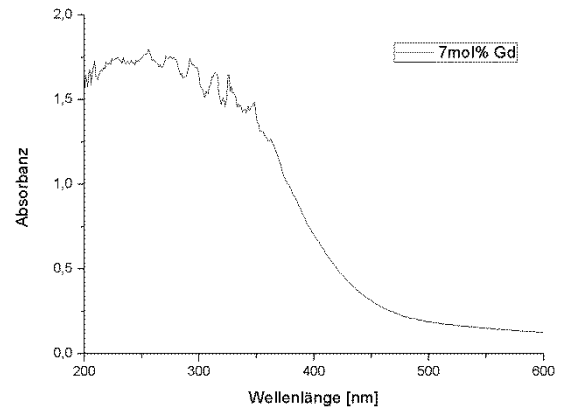
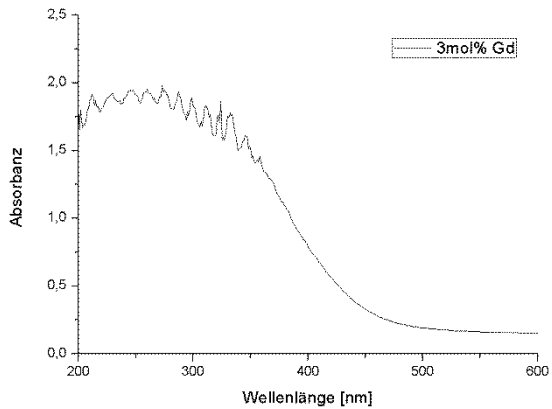
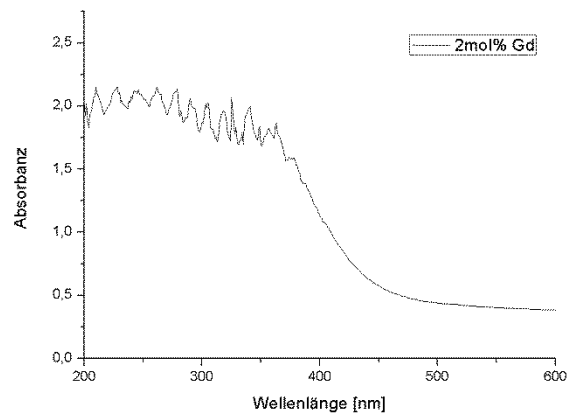
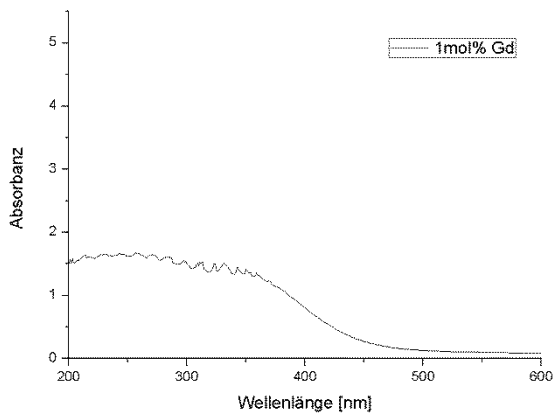
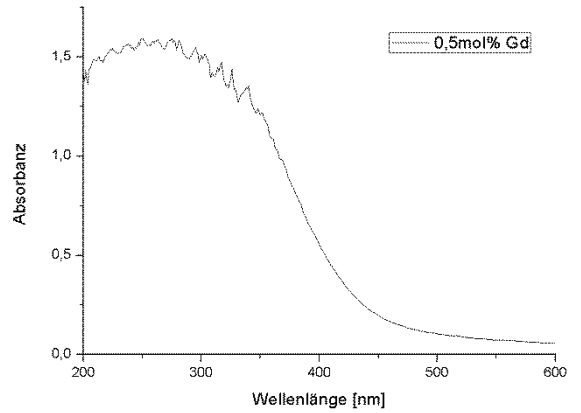
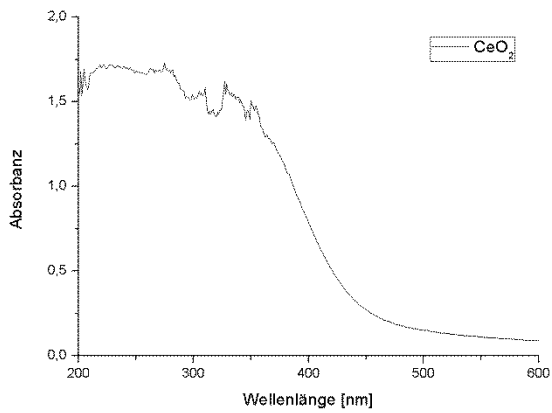
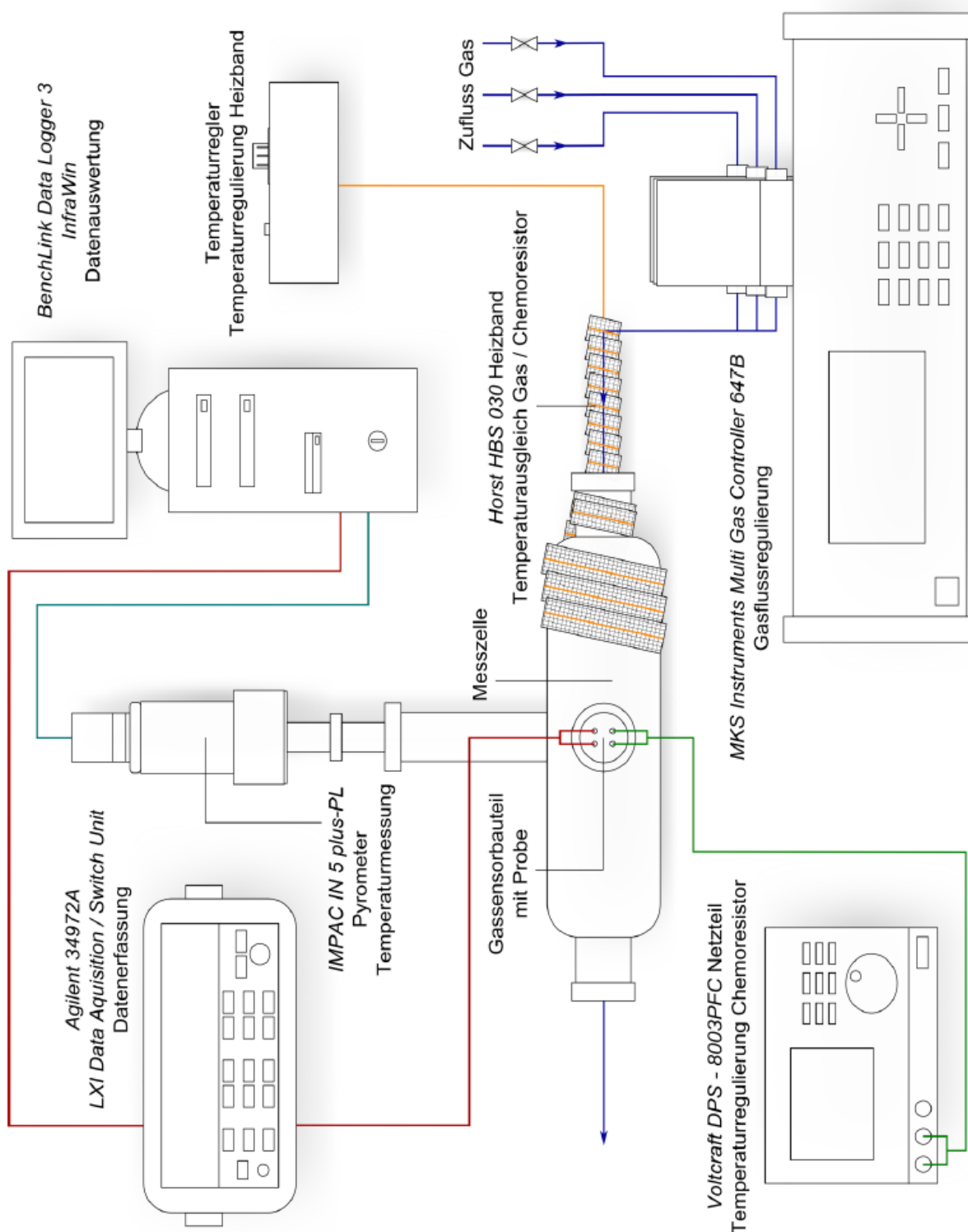


Abbildung 96: Spektren der UV-Festkörpermessungen an reinem und mit Gadoliniumionen dotiertem Ceroxid (0,5; 1; 2; 3; 7; 22 mol-%).

### 7.3. Schema des Aufbaus der verwendeten Sensoranlage <sup>[141]</sup>.



---

## Abkürzungsverzeichnis

---

a	Gitterparameter (in kubischen Kristallgittersystemen)
A/F	Luft/Kraftstoff Verhältnis (engl.: <i>air-to-fuel ratio</i> )
AK	Arbeitskreis
at. %	Atomprozent
a.u.	abitrary units
BET	Brunauer-Emmet-Teller (Absorptionsmessung zur Bestimmung der inneren Oberfläche von Feststoffen)
BF	Auflichtaufnahme (engl.: <i>bright field image</i> )
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung (Deutschland)
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cm	Zentimeter (Längenmaß, $1 \cdot 10^{-2}$ m)
d	Durchmesser [nm]
DC	Gleichstrom, engl.: <i>direct current</i>
dest.	Destilliert (dest. Wasser)
DIN	Deutsche Industrienorm (Bestimmungen)
DMC	Dimethylcarboxylat
DME	Dimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMP	Dimethoxypropan
DS	Natrium-Dodecylsulfat
$\epsilon$	Leitfähigkeitskonstante
EC	Ethylcarbonat
EDS	elektronendispersive Spektroskopie (engl.: <i>eletron dispersive spectroscopy</i> )
EFTEM	engl.: <i>element-filtered transmissions electron microscopy</i>
ES	Elektrospinnen
et al.	und weitere (lat.: <i>et alias</i> )
eV	Elektronenvolt (Ladung)
°C	Grad Celsius (Temperatur)
g	Gramm (Masse)
GDC	Gadolinium-dotiertes Ceroxid
gew%	Gewichtsprozent (engl.: <i>weight percent</i> , wt.%)
HAADF	engl.: high-angle annular dark-field imaging
HT	Hochtemperaturbereich (engl.: <i>high temperature range</i> )
I	Stromstärke [Ampere, A]
IT	mittlerer Temperaturbereich (engl.: <i>intermediate temperature range</i> )
JCPDS	Strukturdatenbank (Röntgendiffraktometrie)
k	Boltzmann-Konstante
Km	Kilometer ( $1 \cdot 10^3$ m)
kV	Kilovolt (elektrische Spannung)

---

L	Ladungsschicht
LD	Debye-Länge (Ladungsschicht)
m	Masse [g]
mbar	Millibar (Druckeinheit, 1 mbar entspricht $1 \cdot 10^{-3}$ bar bzw. $1 \cdot 10^5$ Pascal)
Mol	Stoffmenge [mol]
MB	Methylenblau
Mol	Stoffmenge
MTBE	Methyltertbutylether
$n_B$	Ladungsträger-Konzentration
NFES	Nahfeldelektrospinnen (engl.: <i>near-field electrospinning</i> )
NIR	Nahes Infrarotspektrum
nm	Nanometer (entspricht $1 \cdot 10^{-9}$ m)
NS	nano sheets
OSC	Sauerstoffspeicherkapazität (engl.: <i>oxygen saving capacity</i> )
p	Druck [Pa]
$p$	para (Strukturbestimmung)
Pa	Pascal (Druckeinheit, entspricht 1,013 bar)
PAN	Polyacrylnitril
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
q	Ladung
R	elektrischer Widerstand [Ohm, $\Omega$ ]
ROS	Sauerstoffradikalspezies, engl.: <i>radical oxygen species</i>
RT	Raumtemperatur
S	Selektivität (Sensorik)
SAED	engl.: <i>selected area electron diffraction</i>
SE	Seltenerdmetalle
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: <i>scanning electron microscopy</i> )
SOFC	Feststoffbrennstoffzellen, engl. <i>solid oxide fuel cell</i>
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>scanning transmission electron microscopy</i> )
sog.	so genannte
t	Zeit [min]
$t$	tetragonal (Kristallographie)
$t_{90}$	Sensorantwort (auch <i>response</i> genannt; Zeitspanne, nach der 90% der Wertabnahme erfolgt ist)
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TWC	Drei-Wege-Katalysator (engl.: <i>three-way catalyst</i> )

---

---

U	elektrische Spannung [Volt, V]
ÜM	Übergangsmetall
UV	Ultraviolett (Spektralbereich des Lichtspektrums)
Vis	visueller Spektralbereich (Lichtspektrum)
wässr.	wässrig
WS	Wasserspaltung, engl.: <i>water splitting</i>
XPS	Röntgenphotospektroskopie (engl.: <i>x-ray photospectroscopy</i> )
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>x-ray diffraction</i> )
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (engl.: <i>yttria-stabilized zirconia</i> )

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] W. Luther, G. Bachmann, BMBF, *nano.DE-Report* **2009**, Referat „Nanomaterialien; Neue Werkstoffe, Bonn.
- [2] V. Sharma, K.M. Eberhardt, R. Sharma, J. B. Adams, P. A. Crozier, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 495 (4-6), 280-286.
- [3] S. Wang, S. Chen, A. Navrotsky, M. Martin, S. Kim, Z. A. Munir, *Solid State Ionics* **2010**, 181, 372-378.
- [4] H. J. Hofmann, A. Brandner, P. Claus, *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, 83, 10, 1711-1719.
- [5] S. Abanades, G. Flamant, *Solar Energy* **2006**, 80, 1611–1623.
- [6] N. Izua, T. Itoh, M. Nishibori, W. Shin, I. Matsubara, *Advanced Materials Research* **2008**, 47-50, 1522-1525.
- [7] V. P. Gorelov, S. V. Zayats, V. V. Ivanov, S. Y. Ivin, Y. A. Kotov, A. I. Medvedev, N. I. Moskalenko, A. M. Murzakaev, O. M. Samatov, V. R. Khrustov, *Glass Phys. Chem.* **2005**, 31 (4), 471-476.
- [8] K. Kamada, K. Higashikawa, M. Inada, N. Enomoto, J. Hojo, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14508-14513.
- [9] N. M. Zholobak, V. K. Ivanov, A. B. Shcherbakov, A. S. Shaporev, O. S. Polezhaeva, A. Y. Baranchikov, N. Y. Spivak, Y. D. Tretyakov, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2011**, 102, 32-38.
- [10] Y. S. Chaudhary, S. Panigrahi, S. Nayak, B. Satpati, S. Bhattacharjee, N. Kulkarni, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2381–2385.
- [11] M. Das, S. Patil, N. Bhargava, J.-F. Kang, L. M. Riedel, S. Seal, J. J. Hickman, *Biomater.* **2007**, 28 (10), 1918-1925.
- [12] G. A. Silva, *Nature Nanotech.* **2006**, 1, 92-94.
- [13] Y.-S. Kim, X.-F. Guo, K. Geon-Joong, *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, 71, 616-619.
- [14] Y. Zhai, S. Zhang, H. Pang, *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1863-1866.
- [15] H. Kaneko, T. Miura, H. Ishihara, S. Taku, T. Yokoyama, H. Nakajima, Y. Tamaura, *Energy* **2007**, 32, 656-663.
- [16] S. Mochizuki, F. Fujishiro, *Phys. Stat. Sol B* **2009**, 246, 2320-2328.
- [17] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics* **2000**, 129, 63-93.
- [18] [http://de.wikipedia.org/wiki/Cer\(IV\)-oxid](http://de.wikipedia.org/wiki/Cer(IV)-oxid) (Stand: 10/2013)
- [19] S. Basu, P.S. Devi, H.S. Maiti, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 3162-3171.
- [20] F. Stowasser, *Strukturelle Charakterisierung von Galliumnitrid-Nanopartikeln*, **2004**, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland.
- [21] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735-758.
- [22] G. M. Bose, *Recherches sur la cause et sur la veritable theorie de l'electricite*, Wittenberg, **1745**.
- [23] J. W. Strutt, *Philos. Mag.* **1882**, 14, 184 - 186.
- [24] J. F. Cooley, *US* 692,631, **1902**.




- 
- [25] W. J. Morton, *US* 705,691, **1902**.
- [26] J. F. Cooley, *US* 745,276, **1903**.
- [27] A. Formhals, *US* 1,975,504, **1934**.
- [28] W. Simm, K. Gosling, R. Bonart, B. von Falkai, *GB* 1346231, **1972**.
- [29] M. Jacobsen, *Chemiefasern/Textilind.* **1991**, 36 - 41.
- [30] J. Doshi, G. Srinivasan, D. Reneker, *Polym. News* **1995**, 20, 206 - 207.
- [31] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv Polym Sci* **2008**, 219, 107-171.
- [32] J. Hagewood, A. Wilkie, *Nonwovens World* **2003**, 69 - 73.
- [33] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 119, 5770 - 5805.
- [34] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1964**, 280, 383 - 397.
- [35] S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron, E. Zussman, *J. Fluid Mech.* **2004**, 516, 349- 377.
- [36] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrostat.* **1989**, 22, 135 - 159.
- [37] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4836 -4846.
- [38] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87,4531 - 4547.
- [39] A. L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 3018 -3026.
- [40] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, 13, 2201 - 2220.
- [41] M. M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M. P. Brenner, *Phys. Fluids* **2001**, 13, 2221 - 2236.
- [42] J.W. Strutt, *Philos. Mag.* **1892**, 34, 145 - 155.
- [43] S. Tomotika, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, 150, 322 - 337.
- [44] F. D. Rumscheidt, S. G. Mason, *J. Colloid Sci.* **1962**, 17, 260 - 269.
- [45] T. Pakula, J. Grebrowicz, M. Kryszewski, *Polym. Bull.* **1980**, 2, 799 - 804.
- [46] Z. M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63, 2223.
- [47] F. Schüth, *Angew. Chem. Int.Ed.* **2003**, 115, 3730-3750.
- [48] C. Madsen, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Commun.* **1999**, 673 - 674.
- [49] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, VCH, Weinheim **2000**.
- [50] R. Dersch, A. Greiner, J.H. Wendorff, *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, (Eds. J.A. Schwartz, C.J. Contesen, K. Putger), Marcel Dekker; New York, **2004**, 2931.
- [51] <http://de.wikipedia.org/wiki/sol-gel> (Stand: 10/2013)
- [52] A. Verma, N. Karar, A. K. Bakhshi, Harish Chander, S. M. Shivaprasad, S. A. Agnihotry, *J. Nanopart. Res.* **2007**, 9, 317-322.
- [53] L. Li, H.K. Yang, B.K. Moon, Z. Fu, C. Guo, J.H. Jeong, S.S. Yi, K. Jang, H.S. Lee, *J. Phys. Chem.C* **2009**, 113, 610-617.
- [54] A.S. Deshpande, N. Pinna, P. Beato, M. Antonietti, M Niederberger, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2599-2604.

- 
- [55] a) <http://phys.chemie.uni-halle.de/groups/blume/beyer/index.html>(**2009**); b) T. Brezesinski, C. Erpen, K. Iimura, B. Smarsly, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1683-1690.
- [56] Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10653-10658.
- [57] T. Waitz, M. Tiemann, P.J. Klar, J. Sann, J. Stehr, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 263108.
- [58] H. Abimanyu, B. S. Ahn, C. S. Kim, K. S. Yoo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 7936-7941.
- [59] H. Abimanyu, C. S. Kim, B. S. Ahn, K. S. Yoo, *Catalysis Letters* **2007**, *118*, 1–2, 30-35.
- [60] K. Tomishige, K. Kunimori, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *237*, 103–109.
- [61] Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catalysis Today* **2006**, *115*, 95–101.
- [62] K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, *Catalysis Letters* **2001**, *76*, 1–2, 71-74.
- [63] B. M. Bhanage, S.-I. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *219*, 259–266.
- [64] C. Binet, M. Daturi, *Catalysis Today* **2001**, *70*, 155–167.
- [65] T. Sakakura, J.-C. Choi, Y. Saito, T. Sako, *Polyhedron* **2000**, *19*, 573–576.
- [66] *Versuch: Entfärbung von Methylenblau an TiO<sub>2</sub> mit Hilfe von UV-LEDs im Fotomikroreaktor* Universität Jena, Institut für Technische Chemie, Jena, **2013**.
- [67] W. Y. Hernandez, O. H. Laguna, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 3014–3020.
- [68] R. O. Fuentes, F. F. Munoz, L. M. Acuna, A. G. Leyvabc, R. T. Baker, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 5689–5695.
- [69] A.-M. Azad, T. Matthews, J. Swary, *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *123*, 252–258.
- [70] <http://newsletter.lbl.gov/feature-stories/2009/04/20/hydrogen-highway-nano-road>;  
<http://www.inspirationgreen.com/solar-driven-fuel-production.html> (Juni 2013)
- [71] H. Kaneko, T. Miura, H. Ishihara, S. Taku, T. Yokoyama, H. Nakajima, Y. Tamaura, *Energy* **2007**, *32*, 656-663.
- [72] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, *J. Molec. Catal. A Chem.* **2000**, *161*, 105-113.
- [73] M. E. Franke, T. J. Koplin, U. Simon, *Small* **2006**, *1*, 36-50.
- [74] J. Gerblinger, W. Lohwasser, U. Lampe, H. Meixner, *Sensors Act. B* **1995**, *26-27*, 93-96.
- [75] H.-J. Beie, A. Gnörich, *Sensors Act. B* **1991**, *4*, 393-399.
- [76] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sensors Act. B* **2007**, *121*, 18-35.
- [77] J. Janata, *Principles of chemical sensors*, **2009**, Springer Dordrecht-Verlag, Heidelberg, Deutschland.
- [78] T. Suzuki, I. Kosacki, H.U. Anderson, *Solid State Ionics* **2002**, *151*, 111-121.
- [79] Z.-P. Li, T. Mori, G. J. Auchterlonie, J. Zou, J. Drennan, *App. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 093104.
- [80] Y. Lee, J. H. Joo, G. M. Choi, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 1702–1706.

- 
- [81] T. Ishida, F. Iguchi, K. Sato, T. Hashida, H. Yugami, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2417–2421.
- [82] V. P. Gorelov, S. V. Zayats, V. V. Ivanov, S. Y. Ivin, Y. A. Kotov, A. I. Medvedev, N. I. Moskalenko, A. M. Murzakaev, O. M. Samatov, V. R. Khrustov, *Glass Phys. Chem.* **2005**, 31 (4), 471–476.
- [83] Z.-P. Li, T. Mori, G. J. Auchterlonie, J. Zou, J. Drennan, *Mater. Res. Bulletin* **2012**, 47, 763–767.
- [84] S. Sameshima, T. Ichikawa, M. Kawaminami, Y. Hirata, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, 61, 31–35.
- [85] H.J. Park, G.M. Choi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 1313–1317.
- [86] J. J. Schneider, M. Naumann, C. Schäfer, A. Brandner, H. J. Hofmann, P. Claus, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, 2, 776–784.
- [87] A. S. Deshpande, N. Pinna, B. Smarsly, M. Antonietti, M. Niederberger, *Small* **2005**, 1 (3), 313–316.
- [88] C. Laberty-Robert, J. W. Long, E. M. Lucas, K. A. Pettigrew, R. M. Stroud, M. S. Doescher, D. R. Rolison, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 50–58.
- [89] S. Saitzek, J.-F. Blach, S. Villain, J.-R. Gavarri, *Phys. Stat. Sol. A* **2008**, 205 (7), 1534–1539.
- [90] T. Taniguchi, Y. Sonoda, M. Echikawa, Y. Watanabe, K. Hatakeyama, S. Ida, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1010–1015.
- [91] J. Wang, M. Shen, J. Wang, M. Yang, W. Wang, J. Ma, L. Jia, *Catal. Lett.* **2010**, 140, 38–48.
- [92] H. Borchert, Y. V. Frolova, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, S. N. Trukhan, V. P. Ivanov, E. A. Paukshtis, V. I. Bukhtiyarov, V. A. Sadykov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 5728–5738.
- [93] P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, *Materials Characterization* **2009**, 60 (2), 138–143.
- [94] C. Ho, J. C. Yu, T. Kwong, A. C. Mak, S. Lai, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4514–4522.
- [95] B.V. Crist, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra – Vol. 1: Elements and native Oxides*, XPS International Inc., Ames, **1999**.
- [96] H. Borchert, Y. Borchert, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V. I. Zaikovskii, E. M. Moroz, E. A. Paukshtis, V. I. Bukhtiyarov, V. A. Sadykov, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 20077–20086.
- [97] G.R. Li, D.L. Qu, X.L. YU, Y.X. Tong, *Langmuir* **2008**, 24, 4254–4259.
- [98] L. Yue, X.-M. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, 475, 702–705.
- [99] J. B. Lambert, S. Gronert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner; *Spektroskopie – Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 2. Auflage, Pearson Deutschland, München, **2012**, S. 591–653.
- [100] P. Bocchetta, M. Santamaria, F. Di Quarto, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159 (5), 108–114.
- [101] J. Wang, M. Shen, J. Wang, M. Yang, W. Wang, J. Ma, L. Jia, *Catal. Lett.* **2010**, 140, 38–48.

- 
- [102] J. Xua, B. Xuea, Y.-M. Liub, Y.-X. Li, Y. Caob, K.-N. Fanb, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *405*, 142-148.
- [103] T. Kosaka, K. Sato, *High Temp. Mater. Proc.* **2010**, *29* (5-6), 373-380.
- [104] A. B. Murphy, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **2007**, *91*, 1326-1337.
- [105] Y. Ibusuki, H. Kunigo, Y. Hirata, S. Sameshima, N. Matsunaga, *J. Europ. Ceram. Soc.* **2011**, *31*, 2663-2669.
- [106] J. L. M. Rupp, T. Drobek, A. Rossi, L. J. Gauckler, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1134-1142.
- [107] M. Guo, J. Lu, Y. Wu, Y. Wang, M. Luo, *Langmuir* **2011**, *27*, 3872-3877.
- [108] G.-R. Li, D.-L. Qu, L. Arurault, Y.-X. Tong, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1235-1241.
- [109] J.-P. Zhoua, C.-L. Chaia, S.-Y. Yanga, Z.-K. Liua, S.-L. Songa, Y.-L. Lia, N. F. Chen, *J. Crystal Growth* **2004**, *270* (1-2), 21-29.
- [110] X. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Bai, H. Song, M. Yao, B. Liu, R. Liu, C. Gong, S. Lu, Z. Yao, D. Li, J. Liu, Z. Chen, B. Zou, T. Cui, B. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8503-8508.
- [111] N. Dilawar, S. Mehrotra, D. Varandani, B.V. Kumaraswamy, S.K. Haldar, A.K. Bandyopadhyay, *Materials characterization* **2008**, *59*, 462-467.
- [112] N. Dilawar, D. Varandani, S. Mehrotra, H. K. Poswal, S. M. Sharma, A. K. Bandyopadhyay, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 115703 (1-9).
- [113] J.P. Zhou, C.L. Chai, S.Y. Yang, Z.K. Liu, S.L. Song, Y.L. Li, N.F. Chen, *J. Cryst. Growth* **2004**, *270*, 21-29.
- [114] <http://www.baiers.at/pastenundpulver/pastenundpulver.html> (Juni 2013).
- [115] <http://www.cerfric.com/typo/index.php/zirkoniumdioxid.html> (Juni 2013).
- [116] V. Raju, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *Applied Catalysis B Environmental* **2009**, *91*, 92-100.
- [117] R. O. Fuentes, L. M. Acuña, M. G. Zimicz, D. G. Lamas, J. G. Sacanell, A. G. Leyva, R. T. Baker, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7356-7363.
- [118] Q. Yuan, Q. Liu, W.-G. Song, W. Feng, W.-L. Pu, L.-D. Sun, W. Zhang, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6698-6699.
- [119] G. R. Rao, H. R. Sahu, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **2001**, *113*, 5-6, 651-658.
- [120] V. Y. Shevchenko, V. B. Glushkova, T. I. Panova, L. I. Podzorova, A. A. Il'icheva, A. E. Lapshin, *Inorg. Mater.* **2001**, *37* (7), 692-697.
- [121] B. M. Reddy, G. Thrimurthulu, P. Saikia, P. Bharali, *J. Molec. Catal. A Chem.* **2007**, *275*, 167-173.
- [122] B.M. Reddy, P. Saikai, P. Bharali, L. Katta, G. Thrimurthulu, *Catal. Today* **2009**, *141*, 109-114.
- [123] C.-Y. Chen, C.-L. Liu, *Ceram. Internat.* **2011**, *37*, 2353-2358.
- [124] T. Zhai, X. Fang, M. Liao, X. Xu, H. Zeng, B. Yoshio, D. Goldberg, *Sensors* **2009**, *9*, 6504-6529.
- [125] Y. Xu, X. Zhou, O. T. Sorensen, *Sensors Actuators B* **2000**, *65*, 2-4.
- [126] M. Batzill, U. Diebold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2307-2318.

- 
- [127] S. V. Manorama, N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, *Sensors Act. B* **2003**, 89, 299-304.
- [128] N. Izu, T. Itoh, M. Nishibori, W. Shin, I. Matsubara, *Adv. Mater. Res.* **2008**, 47-50, 1522-1525.
- [129] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, E. Comini, G. Sberveglieri, *Nanotechnology* **2007**, 18, 125502,6.
- [130] R. Dziembaj, M. Molenda, L. Chmielarz, M. Drozdek, M. M. Zaitz, B. Dudek, A. Rafalska-Łasocha, Z. Piwowarska, *Catal Lett* **2010**, 135, 68–75.
- [131] R. Dziembaj, M. Molenda, L. Chmielarz, M.M. Zaitz, Z. Piwowarska, A. Rafalska-Łasocha, *Catalysis Today* **2011**, 169, 112–117.
- [132] M. Klimczak, A. Kopia, R. Chmielowski, J. Kusiński, I. Suliga, *Materials Chemistry and Physics* **2003**, 81, 558–561.
- [133] B. Z. Matovic', D. M. Buc'evac, M. Rosic', B. M. Babic', Z. D. Dohcevic'-Mitrovic', M. B. Radovic', Z. V. Popovic, *Ceramics International* **2011**, 37, 3161–3165.
- [134] H. J. Park, G. M. Choi, *Journal of the European Ceramic Society* **2004**, 24, 1313-1317.
- [135] A. Karthikeyan, M. Tsuchiya, C.-L. Chang, S. Ramanathan, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 263108-1 – 263108-3.
- [136] H.L. Tuller, *Electro. Acta* **2003**, 48, 2879.
- [137] D.G. Lamas, M.F. Bianchetti, M.D. Cabezas, N.E. Walsöe de Recca, *J. Alloy Comp* **2010**, 495, 548-551.
- [138] J. Qian, F. Chen, X. Zhao, Z. Chen, *J. Nanopart. Res.* **2011**, 13 (7),149–7158.
- [139] C. Schäfer, **2009**, *Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur templatgestützten Herstellung keramischer Membranen*, Hauptvertiefung, TU Darmstadt
- [140] T. Taniguchi, Y. Sonoda, M. Echikawa, Y. Watanabe, K. Hatakeyama, S. Ida, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 1010–1015.
- [141] P. Krauss, *Apparative und synthetische Studien zur Gassensorik an Metalloxiden und Graphen*, **2012**, Master-Thesis, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Deutschland.



---

Meike Naumann  
Schillerstraße 30  
65439 Flörsheim-Weilbach

14.04.2014

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.



---

Meike Naumann  
Schillerstraße 30  
65439 Flörsheim-Weilbach

14.04.2014

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Meike Naumann  
Geburtsdatum: 14. Januar 1983  
Geburtsort: Frankfurt am Main  
Familienstand: ledig  
Adresse: Schillerstraße 30  
65439 Flörsheim-Weilbach  
Deutschland

### Promotion


06/2014 Abschluss der Promotion  
04/2014 Abgabe der Dissertation  
03/2010 – 12/2012 Praktischer Teil der Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. Jörg J. Schneider, Technische Universität Darmstadt im Fachgebiet Anorganische Chemie.  
Titel der wissenschaftlichen Arbeit:  
„Synthese und funktionelle Eigenschaften nanostrukturierter Ceroxidmaterialien“

### Studium

10/2002 – 03/2010 Universität, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt  
Abschluss Diplom-Ingenieurin Chemie  
Studienschwerpunkte: Anorganische Chemie und Technische Chemie  
Titel der wissenschaftlichen Arbeit:  
„Synthese von nanostrukturiertem Ceroxid durch Templatsynthese an polymeren Nano- und Mikrofasern“

### Schulausbildung

1999 – 2002 Graf-Stauffenberg-Gymnasium, Flörsheim  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife  
1993 – 1999 Elisabethenschule (private Realschule), Hofheim/Ts.  
1989 - 1993 Grundschule, Flörsheim-Weilbach



---

Darmstadt, 14.04.2014